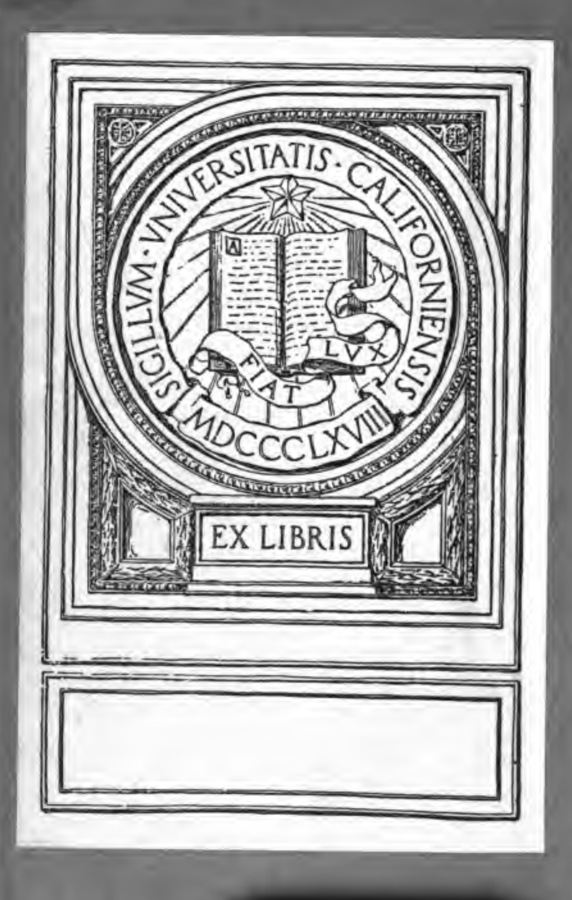
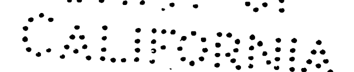

UC-NRLF
$B 259 101


SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS



N° 7.

COLLECTION ARMAND COLIN

(Section de Physique)

Théorie Cinétique des Gaz

par

Eugène BLOCH

Professeur au Lycée St-Louis



LIBRAIRIE ARMAND COLIN

103, Boulevard Saint-Michel, PARIS

THÉORIE CINÉTIQUE
DES GAZ

INTRODUCTION

STRUCTURE DISCONTINUE DE LA MATIÈRE
HYPOTHÈSES FONDAMENTALES

La théorie cinétique des gaz n'est qu'un rameau, — le plus parfait et le plus développé, — de la théorie moléculaire de la matière. D'après celle-ci, la continuité de la matière, solide, liquide ou gazeuse, n'est qu'une apparence due à l'insuffisance de nos moyens d'observation, et masque une discontinuité réelle. La matière, sous tous ses états, est formée par une agglomération de particules distinctes et très petites, dont les liaisons mutuelles et les mouvements dépendent de la température et de la pression, et dont l'assemblage simule un milieu continu. Dans les solides, les particules n'ont que des oscillations relativement faibles autour de leurs positions d'équilibre moyennes. Dans les liquides, les mouvements sont plus amples et donnent lieu à des glissements faciles des particules les unes par rapport aux autres : leurs actions mutuelles maintiennent encore une cohésion d'ensemble, et, par suite, un volume à peu près constant, mais non plus une forme invariable comme dans les solides. Dans

les gaz enfin, les particules échappent presque entièrement à leurs actions mutuelles, la cohésion devient faible ou nulle et, dès lors, les mouvements presque rectilignes dont les particules sont animées ne sont troublés que par leurs chocs incessants contre les autres particules ou contre la paroi du vase qui les contient. Ces derniers chocs sont l'origine de la pression que le gaz exerce sur la paroi; la liberté des mouvements moléculaires explique d'autre part la diffusion du gaz dans tous les espaces vides qui lui sont offerts ou dans un autre gaz.

La théorie des gaz est plus facile à développer que les autres : l'absence presque totale des forces de cohésion, dont la loi inconnue joue un rôle essentiel dans les états condensés de la matière, et l'écartement relativement grand des molécules que l'on peut, en première approximation, assimiler à des points matériels, apportent dans les raisonnements et les calculs de larges simplifications. Nous nous y arrêterons longuement, et ne parlerons qu'accessoirement de la théorie des liquides et des solides.

Au point de vue physique, le trait essentiel de la théorie est que la chaleur n'y est plus considérée comme une variété d'énergie distincte de l'énergie mécanique. C'est l'agitation moléculaire ou, d'une façon plus précise, l'énergie cinétique des molécules, qui représente la majeure partie de la chaleur contenue dans le gaz. Le surplus est représenté par l'énergie potentielle due aux attractions intermoléculaires. On voit donc que le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail est, en quelque sorte, matérialisé dès le début par la conception même que l'on se fait de la chaleur. De là le nom de *théorie mécanique des gaz* que l'on donne quelquefois à cette doctrine.

D'autre part, comme l'expérience directe ne permet pas d'atteindre les molécules et leurs mouvements indi-

viduels, les propriétés observables des gaz ne seront plus que des propriétés « moyennes », c'est-à-dire dérivant des actions simultanées et plus ou moins concordantes d'un nombre immense de molécules. Le but physique de la théorie est précisément de faire apparaître ces propriétés moyennes au milieu de la complication en apparence inextricable des mouvements moléculaires.

Les calculs mathématiques auxquels on est conduit doivent donc porter sur ces mouvements, dont le détail nous est inconnu, et dont nous ne pouvons imaginer que les caractères généraux. Ils doivent conduire à des résultats moyens qui ne dépendront que de ces caractères généraux. En un mot c'est au calcul des probabilités qu'il faut faire appel. La mécanique des gaz est une mécanique statistique et les lois physiques auxquelles elle conduit sont des lois statistiques. On ne peut donc espérer obtenir des lois certaines, mais seulement des lois extrêmement vraisemblables ou pratiquement certaines. Ce caractère de la théorie, qui a contribué, à certaines époques, à sa défaveur, doit être, au contraire, regardé comme un des plus suggestifs. Il a permis, comme nous le verrons, de jeter un jour nouveau sur le second principe de la thermodynamique, et d'éclaircir nos idées sur la nature intime de ce principe.

Malheureusement la complication extrême des mouvements moléculaires entraîne une complication correspondante des calculs mathématiques qui sont nécessaires pour le développement complet et rigoureux de la théorie. Cette complication est telle qu'elle oblige fréquemment à chercher dans des simplifications quelquefois hasardées le moyen de poursuivre les calculs. Il est possible cependant de préciser à chaque instant le degré de rigueur auquel on peut prétendre, et comme, par des procédés même sommaires, on est conduit à des résultats dont l'accord avec l'expérience est presque surprenant, il n'y a aucune

raison de douter de l'exactitude des principes. Malgré des difficultés que l'on ne saurait masquer, l'ensemble aujourd'hui est si satisfaisant que l'on peut considérer la théorie comme assise sur des fondements presque inébranlables.

Le cadre très restreint de ce volume nous interdisant tous développements mathématiques, nous nous contenterons d'étudier les hypothèses les plus simples, par exemple celle des chocs élastiques, de classer les résultats dans un ordre logique, en un mot, d'exposer la suite des idées plutôt que le détail des calculs. Nous renverrons le lecteur désireux d'approfondir ses connaissances aux ouvrages cités dans la bibliographie, à la fin du volume.

Quelques indications historiques seront utiles pour servir de conclusion aux généralités qui précèdent. Les physiciens ne considèrent comme proprement scientifique qu'une théorie qui possède des bases expérimentales sérieuses. Il ne paraît donc pas intéressant de remonter à l'antiquité et aux philosophes grecs et latins, pour y rechercher les origines des théories atomistiques. La connaissance précise des lois expérimentales de la compressibilité des gaz ne date en réalité que de Boyle et de Mariotte. Aussi est-il juste de considérer surtout Daniel Bernoulli (1730) comme le fondateur de la théorie cinétique moderne : c'est lui en effet qui a expliqué le premier la loi de Mariotte par les mouvements moléculaires. Cependant le développement complet de l'atomisme n'a commencé qu'avec la découverte des lois fondamentales de la chimie, en particulier des lois de Dalton, d'Avogadro et de Gay-Lussac, qui imposèrent en quelque sorte la doctrine atomistique au début du XIXe siècle. Depuis cette époque, les progrès ont été rapides. Mais c'est surtout au milieu du XIX siècle, avec Maxwell et Clausius, que la théorie a reçu la base mathématique solide qu'elle possède aujourd'hui. Plus récemment, les travaux de

Boltzmann, Kirchhoff, Van der Waals et, parmi les contemporains, ceux de Lord Rayleigh, H. A. Lorentz, Brillouin, etc., lui ont donné une ampleur qui, allant de pair avec celle des progrès expérimentaux, en ont fait une des parties les plus vivantes de la physique théorique.

Chapitre I

DISTRIBUTION DES VITESSES. LOIS DES GAZ PARFAITS.

1. **Structure moléculaire d'un gaz.** — Les molécules qui constituent un milieu gazeux doivent être considérées comme des particules de dimensions extrêmement faibles, animées en tous sens de mouvements rapides et incessants. Les mouvements de ces particules restent sensiblement rectilignes et uniformes tant qu'elles ne passent pas assez près les unes des autres pour être déviées par leurs actions mutuelles ou par leurs chocs. Au moment où une « rencontre » accidentelle de ce genre se produit, les vitesses des molécules qui y sont intéressées subissent des modifications brusques en grandeur et en direction, modifications dont la durée est d'ordinaire très courte en comparaison du temps pendant lequel les molécules progressent librement. Il faut donc se représenter les trajectoires des molécules comme des lignes brisées irrégulières, dont chaque élément est à peu près une ligne droite. Les chocs des molécules contre les parois du vase qui contient le gaz apportent dans les trajectoires des perturbations du même genre que celles qui proviennent des chocs intermoléculaires.

Nous apprendrons à mesurer les diamètres moléculaires, à calculer le nombre des molécules contenues dans un volume donné du gaz, ainsi que leurs vitesses de translation. Nous verrons ainsi que, aux pressions et aux températures ordinaires, les molécules se comportent comme des particules de dimensions très petites vis-à-vis

de leurs distances mutuelles, lancées avec des vitesses comparables à celles des balles de fusil, et accumulées dans chaque élément de volume du gaz en nombre prodigieusement grand. La forme et les détails de structure des molécules dépendent naturellement de la nature chimique du gaz étudié. Dans un mélange gazeux complexe, les molécules seront de plusieurs espèces. Enfin, le mouvement de translation que la molécule éprouve dans son ensemble n'exclut pas, en général, les mouvements de la molécule autour de son centre de gravité ou même les mouvements internes des diverses parties d'une même molécule les unes par rapport aux autres.

2. **Distribution des vitesses. Loi de Maxwell.** — Considérons un gaz pur en équilibre thermique contenu dans une enveloppe solide à température uniforme. Nous admettrons que les mouvements et les chocs moléculaires ne modifient pas la densité moléculaire du gaz, c'est-à-dire le nombre n des molécules par cm^3 et, par suite, que cette densité reste en moyenne uniforme au cours du temps dans tout le gaz. Nous admettrons en second lieu que, dans chaque élément de volume[1], les molécules possèdent des vitesses dont les directions sont réparties uniformément dans tous les sens, et dont les grandeurs sont elles-mêmes distribuées suivant une loi indépendante de la position de l'élément choisi : cette loi ne pourra être modifiée que par les chocs moléculaires. Pour abréger le langage, nous dirons que le gaz est à l'état de *chaos moléculaire*.

Les hypothèses précédentes sont fondamentales, et in-

1. Les éléments de volume dont il est question ici sont toujours supposés très petits par rapport au volume total du gaz, mais assez grands pour contenir un nombre immense de molécules. Cette double condition est réalisable, puisqu'il y a, comme nous le verrons, $2{,}9 \times 10^{16}$ molécules par millimètre cube d'un gaz dans les conditions normales.

dispensables pour l'application des raisonnements de probabilité. Elles conduisent à la connaissance de la loi de distribution des vitesses dans l'état d'équilibre thermique.

Si les molécules possédaient initialement les mêmes vitesses, cette uniformité serait immédiatement détruite par les chocs. S'appuyant sur l'hypothèse du chaos moléculaire, Maxwell a montré que, lorsque l'état d'équilibre thermique est atteint, les grandeurs des vitesses moléculaires se distribuent suivant une loi qui n'est plus modifiée ultérieurement par les chocs. Sa démonstration, d'abord peu rigoureuse, a été perfectionnée et généralisée par lui-même, puis par Boltzmann, Jeans et d'autres. Elle s'applique quelle que soit la complexité de la structure des molécules et de leurs actions mutuelles. Nous admettrons pour l'instant le résultat obtenu, en le considérant comme vérifié par l'ensemble de ses conséquences[1].

Soit

$$dn = nf(u,v,w)du\,dv\,dw \qquad (1)$$

le nombre par cm^3 des molécules dont les vitesses ont des composantes comprises entre u, v, w et $u+du$, $v+dv$, $w+dw$. Connaître la loi de distribution des vitesses, c'est connaître la fonction f. On représente souvent la vitesse c d'une molécule par un point de coordonnées égales aux projections u, v, w de la vitesse ou *point de vitesse*. Le produit $du\,dv\,dw$ représente alors un élément de volume que l'on peut désigner pour abréger par $d\tau$. D'après cela, on pourra dire que le nombre par cm^3 des molécules dont le point de vitesse est dans l'élément $d\tau$ est $nf(u,v,w,)d\tau$, ou encore que la probabilité pour qu'une molécule ait son point de vitesse dans l'élément $d\tau$ est $f(u,v,w)d\tau$.

---

1. On trouvera au Chapitre V les éléments d'une démonstration générale.

Ceci posé, la loi de distribution permanente obtenue par Maxwell dans l'état d'équilibre thermique est la suivante :

$$f(u,v,w) = ae^{-b(u^2+v^2+w^2)} = ae^{-bc^2}$$

a et b étant deux constantes dont nous donnerons la signification.

En exprimant que le nombre total de molécules par cm^3 est n, on trouve

$$\int f(u,v,w)du\,dv\,dw = 1,$$

le signe d'intégration représentant une intégrale triple étendue, pour chaque variable, de $-\infty$ à $+\infty$. En remplaçant f par son expression et utilisant des formules mathématiques connues[2], on est conduit à la relation

$$a = \sqrt{\frac{b^3}{\pi^3}}.$$

Il est commode de remplacer b par hm, en désignant par m la masse d'une molécule et par h une nouvelle constante. Nous écrirons donc

$$a = \sqrt{\frac{h^3m^3}{\pi^3}} \qquad (2)$$

$$f(u,v,w) = \sqrt{\frac{h^3m^3}{\pi^3}}\, e^{-hm(u^2+v^2+w^2)} \qquad (3)$$

$$dn = n\sqrt{\frac{h^3m^3}{\pi^3}}\, e^{-hm(u^2+v^2+w^2)}du\,dv\,dw \qquad (4)$$

Si l'on intègre l'expression (4) par rapport à v et w de $-\infty$ à $+\infty$, on obtient le nombre par cm^3 des molécules dont la composante de vitesse parallèle à une

2. Voir la Note I à la fin du volume, 1re formule.

direction Ox est comprise entre u et $u + du$. La valeur obtenue[1], souvent utile, est[2]

$$dn_1 = n\sqrt{\frac{hm}{\pi}}e^{-hmu^2}du \qquad (5)$$

On peut interpréter la formule (4) en disant que les probabilités pour que les composantes de vitesse d'une molécule soient comprises entre u et $u + du$, v et $v + dv$, w et $w + dw$, sont indépendantes : la probabilité $f(u, v, w)d\tau$ est en effet le produit de trois probabilités qui ne dépendent respectivement que de u, v et w.

La formule (4) permet d'obtenir aisément le nombre dn_c des molécules dont les vitesses sont comprises entre c et $c + dc$, abstraction faite de leur direction. Il suffit de remarquer que, pour ces molécules, $u^2 + v^2 + w^2$ est une constante égale à c^2, de sorte que leur nombre s'obtient en intégrant l'élément de volume $du\,dv\,dw$ pour tout l'espace compris entre les sphères de rayons c et $c + dc$, c'est-à-dire $4\pi c^2dc$. On trouve ainsi

$$dn_c = 4n\sqrt{\frac{h^3m^3}{\pi}}e^{-hmc^2}c^2dc. \qquad (6)$$

La courbe ci-contre (fig. 1), qui représente la fonction $2x^2e^{-x^2}$, donne une idée concrète de la loi de distribution des vitesses : le nombre des vitesses dont la valeur est comprise entre deux abscisses voisines c et $c + dc$ est proportionnel à l'aire hachurée.

1. Voir la Note I à la fin du volume, 1re formule.

2. La formule (5) est identique à celle que Gauss a donnée pour le calcul des erreurs, et qui est connue sous le nom de *loi des grands nombres*. Si on mesure une grandeur, et si u est l'erreur dans une mesure prise parmi beaucoup d'autres, le nombre dn de mesures pour lesquelles l'erreur est comprise entre u et $u + du$ est donné par la formule (5).

3. **Vitesses moyennes.** — Si G est une grandeur quelconque attachée à une molécule, on appelle valeur moyenne de cette grandeur dans un élément de volume du gaz et on désigne par $\overline{G}$ la moyenne arithmétique des

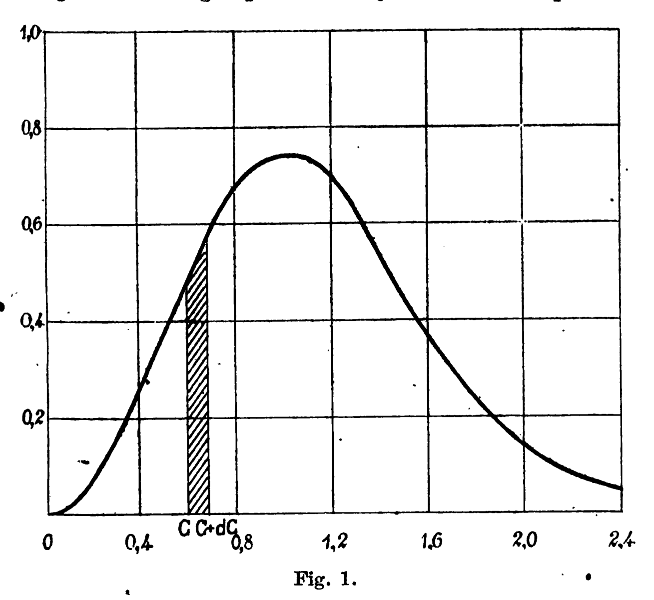


Fig. 1.

valeurs que prend G pour toutes les molécules de l'élément de volume.

La formule (6) permet de calculer la vitesse quadratique moyenne, c'est-à-dire la vitesse C dont le carré égale le carré moyen de toutes les vitesses. On a en effet[1]

$$C^2 = \overline{c^2} = \frac{1}{n}\int_0^{\infty} c^2 dn_c = \frac{3}{2hm}. \qquad (7)$$

1. Note 1, formule 5. La moyenne arithmétique des valeurs

Cette vitesse C joue un rôle important dans tout ce qui suivra, et il faut se garder de la confondre avec la vitesse moyenne proprement dite, v, qui est donnée par

$$v = \bar{c} = \frac{1}{n}\int_0^{\infty} c\,dn_c = \frac{2}{\sqrt{\pi h m}}. \tag{8}$$

ou avec la vitesse la plus probable c_0, qui rend maximum l'expression (6), et qui a par suite pour valeur

$$c_0 = \frac{1}{\sqrt{hm}}.$$

On voit que

$$\frac{v}{C} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \tag{8 bis}$$

et que

$$\frac{c_0}{C} = \sqrt{\frac{2}{3}}.$$

Il est intéressant, comme application des formules précédentes, de calculer le nombre ν des molécules qui traversent en une seconde dans un sens déterminé un élément de surface de un cm² (ou qui heurtent en une seconde un cm² de la paroi). Si l'axe des x est perpendiculaire à l'élément considéré, on a évidemment, en se reportant à la formule (5)

$$\nu = \int_0^{\infty} u\,dn_1 = \frac{n}{2\sqrt{\pi h m}} = \frac{nv}{4} = \frac{nC}{\sqrt{6\pi}}. \tag{9}$$

4. **Calcul de la pression d'un gaz.** — Nous allons faire ce calcul en assimilant les molécules à des solides élas-

---

de c^2, qui est, en toute rigueur, une somme ordinaire, a été remplacée par une intégrale définie. Ce procédé de calcul est justifié par la remarque contenue dans la Note placée au bas de la page 7.

tiques de dimensions négligeables, et, par suite, le gaz à un gaz parfait. La paroi sera supposée elle-même parfaitement élastique. Soit f la composante, normale à la paroi, de la force exercée sur elle par une molécule en train de la heurter; et soit Σf la résultante des forces f pour toutes les molécules en contact avec l'élément s de la paroi à l'instant t. La force moyenne exercée sur la paroi s pendant un temps T, grand par rapport à la durée des chocs, sera

$$F = \frac{1}{T}\Sigma \int_0^T f dt.$$

Considérons la pression p sur l'élément s comme due aux chocs moléculaires; la relation précédente, écrite, pour simplifier, en supposant T égal à 1 seconde, nous donnera

$$p = \frac{F}{s} = \frac{1}{s}\Sigma \int_0^1 f dt.$$

Or l'intégrale $\int f dt$, étendue à la durée d'un choc, n'est autre chose que l'impulsion imprimée par la molécule à la paroi pendant ce temps. Et l'on sait que, d'après les lois du choc, cette impulsion égale la variation de quantité de mouvement de la molécule heurtante. Par suite la force totale ps que le gaz exerce sur la paroi s est égale à la variation totale de quantité de mouvement qu'éprouvent en une seconde les molécules qui ont frappé l'élément s pendant ce temps. L'axe des x étant perpendiculaire à l'élément s, désignons par u la composante, supposée positive, de la vitesse d'une molécule perpendiculaire à la paroi. Le choc étant élastique, la variation de quantité de mouvement de cette molécule par suite du choc est $2mu$, et l'on peut écrire

$$ps = 2m\Sigma u, \qquad (10)$$

la somme Σ étant étendue à toutes les molécules qui ont frappé l'élément *s* pendant une seconde.

Parmi ces molécules, ne considérons d'abord que celles qui sont animées d'une vitesse parfaitement déterminée en grandeur et en direction. Soit ν le nombre de ces molécules par cm^3 du gaz, nombre qui est partout le même en vertu de l'hypothèse du chaos moléculaire. Les molécules de la catégorie considérée qui frappent *s* pendant le temps *dt* sont évidemment contenues, au début de ce temps, dans un cylindre oblique de base *s* et de génératrices parallèles à la direction de la vitesse *c* et égales à *cdt*. Le volume de ce cylindre est *sudt* et le nombre des molécules du type considéré qui y sont contenues est $\nu sudt$. Elles frappent d'ailleurs toutes l'élément *s*, puisque la petitesse supposée des molécules permet de négliger leurs chocs mutuels. Elles contribueront donc au second membre de (10) par le terme $2ms\nu u^2$. Pour avoir la valeur totale de ce second membre, il suffit maintenant de sommer l'expression précédente pour toutes les grandeurs et directions de molécules qui frappent *s* dans l'unité de temps. Si l'on se rappelle qu'en vertu de la définition des valeurs moyennes donnée au § 3, on peut écrire

$$2\Sigma\nu u^2 = n\overline{u^2},$$ [1]

on trouvera finalement

$$p = nm\overline{u^2}.$$

Il est évident, par raison de symétrie, que

$$\overline{u^2} = \overline{v^2} = \overline{w^2} = \frac{1}{3}\overline{c^2}.$$

1. Pour avoir la valeur moyenne de u^2, il faut étendre la somme à toutes les valeurs de u depuis $-\infty$ jusqu'à $+\infty$. Il faut donc doubler la somme étendue aux seules valeurs positives de u.

On peut donc écrire aussi

$$p = \frac{1}{3} n m \overline{c^2} = \frac{1}{3} n m C^2. \qquad (11)$$

Si l'on introduit la densité absolue ou masse spécifique du gaz $\rho = nm$, on trouve

$$p = \frac{1}{3} \rho C^2 = \frac{2}{3} \frac{\rho C^2}{2}. \qquad (11\ bis)$$

On voit donc que la pression d'un gaz parfait est numériquement égale aux 2/3 de l'énergie cinétique totale de translation des molécules contenues dans un cm^3 du gaz.

La démonstration précédente est totalement indépendante de toute forme particulière de la loi de distribution des vitesses. Elle ne fait appel qu'à l'hypothèse du chaos moléculaire et à celle des chocs élastiques.

Si nous tenons compte de la loi de Maxwell, la formule obtenue (11) peut être complétée au moyen de la formule (7), et prend la forme

$$p = \frac{n}{2h}. \qquad (12)$$

5. Lois des gaz parfaits. Interprétation cinétique de la température. — Si V désigne le volume moléculaire du gaz et M sa masse moléculaire, l'équation (11 *bis*) peut s'écrire

$$pV = \frac{1}{3} \rho V C^2 = \frac{1}{3} M C^2. \qquad (13)$$

On déduit de là les lois de Mariotte et de Gay-Lussac ou lois des gaz parfaits. La formule connue des gaz parfaits peut en effet s'écrire

$$pV = RT \qquad (14)$$

en désignant par T la température absolue et par R la

constante des gaz rapportée à une molécule-gramme ($8{,}32 \cdot 10^7$ en unités C. G. S.). Elle devient identique à la formule (13) si l'on pose

$$\frac{1}{3}MC^2 = RT \qquad (15)$$

ou encore, en désignant par N le rapport $\frac{M}{m}$, c'est-à-dire le nombre de molécules contenues dans une molécule-gramme, et par α le facteur $\frac{3}{2}\frac{R}{N}$

$$\frac{mC^2}{2} = \frac{3}{2}\frac{R}{N}T = \alpha T. \qquad (16)$$

On est ainsi amené à considérer la température absolue d'un gaz comme proportionnelle à la force vive moyenne de translation de ses molécules : à une température uniforme correspond une répartition uniforme de la force vive, et ce sont les chocs moléculaires qui fournissent le mécanisme qui conduit à l'égalisation de la température.

6. **Mélange des gaz. Équipartition de l'énergie cinétique de translation.** — La définition cinétique de la température qui est contenue dans la formule (16) a besoin d'un complément et d'une justification. Nous n'avons étudié jusqu'ici qu'un gaz formé de molécules identiques. Si l'on mélange plusieurs gaz différents, dont les molécules ont les masses m_1, m_2, ..., on sait que l'équilibre s'établit, après diffusion complète, avec répartition uniforme de la température et de la pression dans tout le mélange. En appliquant à ce mélange les mêmes modes de raisonnement qui ont fourni la loi de répartition des vitesses dans un gaz unique, on est conduit à la loi de répartition des vitesses pour chacun des groupes de molécules qui composent le mélange. Ces lois sont données par des formules analogues à (4) et à (6). Pour les

molécules de masse m_1 par exemple, le nombre par cm^3 de celles dont la vitesse est comprise entre c_1 et $c_1 + dc_1$, est donné par

$$dn_1 = 4n_1 \sqrt{\frac{h^3 m_1^3}{\pi}} e^{-hm_1 c_1^2} c_1^2 dc_1$$

en appelant n_1 leur densité moléculaire. Les formules valables pour les molécules de masse m_2, m_3 ... se déduisent de la précédente en remplaçant l'indice 1 par 2, 3, ... et *en conservant la même constante h.*

Ce dernier résultat est essentiel. Si en effet on calcule comme au § 3 les vitesses quadratiques moyennes C_1, C_2 ... des diverses espèces de molécules, on trouve

$$C_1^2 = \frac{3}{2hm_1} \qquad C_2^2 = \frac{3}{2hm_2} \qquad \dots$$

et on en conclut que les énergies cinétiques moyennes auront, dans l'état d'équilibre, les valeurs *identiques*

$$\frac{m_1 C_1^2}{2} = \frac{m_2 C_2^2}{2} = \dots = \frac{3}{4h}. \tag{17}$$

Ce résultat capital permet de compléter la définition cinétique de la température. On sait en effet que le mélange de plusieurs gaz pris à températures et à pressions égales se fait sans changement de température. Si donc la définition cinétique de la température donnée par la formule (16) a un sens réel, la force vive moléculaire moyenne de chaque gaz doit rester dans le mélange ce qu'elle était auparavant. Or nous venons de voir qu'elle est devenue identique pour tous les gaz. Elle l'était donc déjà, et *la constante* α *de la formule* (16) *est une constante universelle.* Le rapprochement des formules (16) et (17) permet de mettre sa valeur sous la forme

$$\alpha = \frac{3R}{2N} = \frac{3}{4hT}. \tag{18}$$

On voit que le nombre h contenu dans la formule de distribution des vitesses de Maxwell est inversement proportionnel à la température absolue.

L'énergie cinétique de chaque molécule du mélange étudié ne dépend actuellement que de trois degrés de liberté, qui sont les trois composantes de sa vitesse de translation u, v, w. Par raison de symétrie, les valeurs moyennes des énergies cinétiques $\frac{mu^2}{2}$, $\frac{mv^2}{2}$, $\frac{mw^2}{2}$, attachées à chacun de ces degrés de liberté, sont les mêmes, et égales par suite au tiers de l'énergie cinétique totale moyenne $\frac{mC^2}{2}$. D'après (16) et (18) leur valeur commune est $\frac{R}{2N}T$ ou $\frac{1}{4h}$. Ce résultat est un cas particulier d'un principe que nous retrouverons plus tard sous le nom de *principe d'équipartition de l'énergie cinétique*, et est susceptible d'une importante généralisation.

Le raisonnement qui a été fait pour le calcul de la pression d'un gaz se transporte sans difficulté au cas d'un mélange de plusieurs gaz. La formule à laquelle on est conduit est une généralisation évidente de la formule (11 *bis*) et peut s'écrire, si l'on ne fait pas appel à la loi de distribution des vitesses,

$$p = \frac{1}{3}(\rho_1 C_1^2 + \rho_2 C_2^2 + \dots).$$

Si au contraire on fait appel à cette loi, c'est la formule (12) qui donne lieu à la généralisation

$$p = \frac{1}{2h}(n_1 + n_2 + \dots).$$

Sous cette forme on voit que la pression du mélange égale la somme des pressions qu'auraient les divers gaz

s'ils occupaient seuls le volume du mélange. C'est la *loi de Dalton* sur le mélange des gaz. On voit aussi que la pression d'un mélange gazeux à une température donnée ne dépend que du nombre total de molécules par cm^3.

7. **Loi d'Avogadro.** — La formule (12) montre, qu'à température et à pression identiques, tous les gaz ont la même densité moléculaire, c'est-à-dire renferment le même nombre de molécules par cm^3. C'est la loi d'Avogadro, qui est ainsi reliée intimement aux lois des gaz parfaits.

La formule (18) montre de même que, comme α, le nombre N est une constante universelle. Cette constante qui représente, comme on l'a vu, le nombre de molécules par molécule-gramme (ou d'atomes par atome-gramme) est souvent appelée la *constante d'Avogadro*. Sa valeur numérique, déterminée par de nombreuses méthodes distinctes et concordantes, dont quelques-unes seront décrites plus tard, est connue aujourd'hui avec quelque précision; elle est voisine de $65 \cdot 10^{22}$. On en déduit aisément les valeurs numériques de h et de n[1].

Le quotient $k = \frac{R}{N}$ des deux constantes universelles R et N s'appelle la constante des gaz parfaits rapportée à une molécule ou *constante de Boltzmann*. D'après ce qui précède, l'énergie cinétique de chaque molécule par degré de liberté de translation est $\frac{1}{4h} = \frac{kT}{2}$.

8. **Valeurs numériques des vitesses moléculaires.** — La formule (11 *bis*) permet de calculer les vitesses quadratiques moyennes des molécules de tous les gaz, puisque la pression et la densité absolue sont faciles à déterminer par l'expérience. Le tableau suivant donne

1. Voir au chapitre XI l'ensemble de tous les résultats numériques.

quelques-unes[1] des valeurs obtenues dans les conditions normales de température et de pression :

Hydrogène	1838	mètres par seconde.
Oxygène	461	—
Azote	493	—

Il est remarquable que les vitesses calculées soient, comme il convient, de l'ordre des vitesses d'écoulement des gaz dans le vide à travers de petites ouvertures, et aussi de l'ordre de la vitesse du son dans les gaz.

9. **Solutions étendues. Pression osmotique.** — Les propriétés des solutions étendues ressemblent à celles d'un gaz. Les molécules dissoutes exercent sur une paroi baignée par la solution une pression, dite pression osmotique, qui est l'analogue de la pression d'un gaz. Van't Hoff a précisé cette analogie en montrant que la substance dissoute exerce une pression osmotique numériquement égale à celle qu'elle exercerait dans le même volume si elle pouvait y prendre toute seule l'état gazeux sans changement de température. En d'autres termes, l'équation des gaz parfaits (14) est applicable aux solutions étendues avec la même valeur de la constante R, à condition de représenter par p la pression osmotique.

La théorie cinétique permet de comprendre ce résultat. On ne peut plus, dans une solution, négliger les actions intermoléculaires, mais on peut admettre que les molécules d'une substance en solution étendue sont soumises, de la part du dissolvant, à des actions qui s'équilibrent en moyenne. Leurs mouvements seront donc à peu près les mêmes que ceux des molécules d'un gaz mélangé à un autre, et on pourra calculer la pression qu'elles exercent par les mêmes modes de raisonnement que pour

1. Voir des résultats numériques plus complets au chapitre XI (p. 152).

un gaz[1]. On sera donc conduit à admettre, non seulement la validité de la formule (14), mais aussi celle des formules (11), (16) et (17). En d'autres termes l'énergie cinétique moyenne d'une molécule dissoute sera la même que celle d'une molécule gazeuse à la même température ; le principe d'équipartition s'appliquera aux molécules dissoutes.

Nous verrons plus tard que la validité du principe a été vérifiée même pour les très grosses particules en suspension dans les émulsions colloïdales.

---

1. Dans les expériences bien connues où la pression osmotique est mise en évidence par l'emploi d'une paroi semi-perméable, les actions entre molécules du dissolvant et molécules du corps dissous ne se compensent plus en général et jouent, par suite, un rôle essentiel. On pourra consulter à ce sujet une note de M. Langevin dans le *Journal de Chimie physique* de 1912.

CHAPITRE II

GAZ RÉELS
ÉQUATION D'ÉTAT DE VAN DER WAALS
THÉORIE DU VIRIEL.

10. **Équation d'état d'un gaz réel.** — Nous avons été conduits aux lois des gaz parfaits en négligeant les dimensions moléculaires, ainsi que les forces qui peuvent s'exercer entre les molécules en dehors des chocs. Or les dimensions moléculaires interviennent évidemment aux fortes pressions pour diminuer la compressibilité, et ne peuvent rester indéfiniment négligeables vis-à-vis des distances des molécules. D'autre part, les liquides ne peuvent conserver un volume à peu près constant que sous l'influence de forces de cohésion intérieures ou forces d'attraction intermoléculaires. Et la continuité des états liquide et gazeux, prouvée par les expériences d'Andrews, amène à penser que ces forces de cohésion, plus faibles dans les gaz que dans les liquides, puisque l'écartement moyen des molécules y est plus grand, y possèdent cependant encore des valeurs appréciables. On trouve une confirmation de cette idée dans le fait que les gaz réels, aux faibles pressions, sont plus compressibles que ne le veut la loi de Mariotte.

C'est en développant ce double point de vue que l'on peut tenter d'apporter à l'équation des gaz parfaits les corrections nécessaires pour en faire l'équation d'état d'un gaz réel. Malheureusement ces corrections ne peuvent être faites qu'approximativement, et seulement si le gaz

ne s'écarte pas trop de l'état parfait. Les nombreuses tentatives faites dans cette voie ont conduit à des équations d'état qui, sans représenter les faits avec une exactitude rigoureuse, donnent une image d'ensemble si précise des propriétés réelles des gaz, qu'elles ont servi constamment de guide pour toutes les recherches expérimentales faites dans ce domaine.

11. **Formule de Van der Waals.** — La plus ancienne et la plus connue des formules qui ont été obtenues de cette manière est celle de Van der Waals, et nous allons indiquer comment on peut y arriver.

1° Pour tenir compte des dimensions des molécules, on trace concentriquement à chacune d'elles une sphère de rayon égal au diamètre moléculaire σ. Cette sphère, dite « sphère de protection » de la molécule, est évidemment celle dans laquelle ne peut pénétrer aucun centre d'autre molécule. Les mouvements d'une molécule donnée pourront donc être étudiés en la réduisant à son centre, mais à condition d'interdire au point ainsi obtenu l'accès des sphères de protection des autres molécules. Si V est le volume total du gaz (que nous prendrons égal au volume moléculaire), N le nombre total des molécules (constante d'Avogadro), et par conséquent $\frac{N}{V}$ ou n la densité moléculaire définie précédemment, chaque molécule emporte dans son mouvement une sphère de protection de volume $\frac{4}{3}\pi\sigma^3$, de sorte que, pour le centre d'une molécule donnée, le volume exclus est $\frac{4}{3}\pi\sigma^3(N-1)$, ou, ce qui revient au même puisque N est très grand, $\frac{4}{3}\pi\sigma^3 N$. Le volume resté libre n'est plus, par suite, que $V - \frac{4}{3}\pi\sigma^3 N$, de sorte que

la densité moléculaire réelle dans l'ensemble du gaz est accrue, et prend la valeur

$$n' = \frac{N}{V - \frac{4}{3}\pi\sigma^3 N}.$$

Remarquons maintenant que les centres des molécules qui viennent choquer la paroi ne s'approchent pas de celle-ci à moins de la distance $\frac{\sigma}{2}$. Menons une surface parallèle à la paroi à cette distance. Les centres des molécules viendront heurter cette surface fictive, comme les molécules elles-mêmes venaient heurter la paroi réelle lorsqu'elles étaient ponctuelles. C'est donc à un élément s de cette surface[1] qu'il faudra appliquer le raisonnement fait au § 4 du Chap. I (p. 12) pour le calcul de la pression.

Reprenons donc l'élément de volume cylindrique dv de hauteur infiniment petite udt et de base s dont il a été question page 14. Si nous arrivons à calculer la fraction dv' de ce volume qui est librement accessible au centre d'une molécule, le nombre des molécules qui y seront contenues sera évidemment $n'dv'$. Or les raisons qui excluent une partie $dv - dv'$ de l'élément dv sont analogues à celles qui excluent une fraction du volume total, avec cette différence cependant que, l'élément dv étant à la distance $\frac{\sigma}{2}$ de la paroi, les hémisphères des sphères de protection moléculaires qui sont les plus éloignés de la paroi au moment où les molécules parviennent dans son voisinage, sont exclus a priori, de sorte qu'il n'y a plus à

1. Le volume compris entre cette surface et la paroi est aussi un volume « exclus », mais on peut le négliger par rapport au volume total, si celui-ci est assez grand.

tenir compte que des hémisphères restants, dont le volume est $\frac{2}{3}\pi\sigma^3$. On en conclut immédiatement que

$$\frac{dv - dv'}{dv} = \frac{\frac{2}{3}\pi\sigma^3 N}{V}$$

ou bien que

$$dv' = dv\left(1 - \frac{2}{3}\pi\sigma^3\frac{N}{V}\right).$$

Le nombre des molécules contenues dans l'élément dv est donc

$$n'dv' = \frac{N dv\left(1 - \frac{2}{3}\pi\sigma^3\frac{N}{V}\right)}{V - \frac{4}{3}\pi\sigma^3 N} = \frac{N dv}{V - b}$$

en posant

$$b = \frac{2}{3}\pi\sigma^3 N.^{1} \qquad (19)$$

On voit que tout se passe comme si le volume total du gaz était simplement diminué de la quantité b. L'équation d'état devient donc

$$p(V - b) = RT.$$

La constante b s'appelle le *covolume*; elle représente le *quadruple* du volume total des molécules.

2° Pour tenir compte des forces de cohésion intermoléculaires, nous les considérerons comme des forces centrales attractives s'étendant à assez grande distance et émanant de chaque molécule. Leur effet est nul en moyenne à l'intérieur du gaz, par raison de symétrie.

1. Si l'élément dv était *à l'intérieur* du gaz, on aurait évidemment retrouvé, comme il convient, $n'dv' = \frac{N dv}{V} = n dv$.

Mais il ne l'est plus au voisinage de la paroi; dans cette région les molécules subiront évidemment une force d'attraction moyenne dirigée normalement vers l'intérieur, et qui s'ajoute à l'action de la paroi même. Tout se passe donc comme si la pression p était augmentée d'un terme supplémentaire p_i appelé *pression interne*. On peut, sans connaître la loi des attractions moléculaires, prévoir la forme de ce terme. La force supplémentaire rapportée à l'unité de surface de la paroi, est en effet proportionnelle à la fois à la densité des molécules attirantes et à celle des molécules attirées. Elle est donc proportionnelle à n^2 ou à $\frac{1}{V^2}$. On posera dès lors

$$p_i = \frac{a}{V^2}$$

et l'équation d'état deviendra, avec cette nouvelle correction,

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \qquad (20)$$

C'est l'équation de Van der Waals.

Les raisonnements imparfaits qui y ont conduit montrent que cette équation ne correspond qu'à une première approximation, valable tout au plus pour les pressions assez faibles. Aussi s'explique-t-on aisément que la concordance numérique avec l'expérience reste insuffisante dans le détail. Mais l'équation fournit une représentation qualitative si complète des isothermes des fluides réels, qu'elle peut être considérée néanmoins comme une des plus belles justifications de la théorie cinétique.

Il est très remarquable, en particulier, que les isothermes d'Andrews pour le gaz carbonique soient représentées dans leur forme générale par l'équation de Van

der Waals, même dans le domaine où le fluide est très fortement condensé. Nous nous contenterons de rappeler que la formule permet aussi de comprendre les phénomènes critiques et l'existence d'états métastables (retards à la vaporisation et à la condensation), et qu'elle a conduit pour la première fois à la loi des états correspondants.

12. **Autres équations d'état.** — Depuis que la formule de Van der Waals est venue expliquer et éclaircir les résultats d'Andrews, les recherches expérimentales sur les gaz se sont développées avec rapidité. Parallèlement se sont développés les efforts pour améliorer l'équation d'état et rendre toujours plus étroit son accord avec les faits. Laissant de côté les essais purement empiriques, nous donnerons quelques indications sur les tentatives basées sur la théorie cinétique.

En premier lieu, remarquant que dans la théorie de Van der Waals le rapport $\frac{b}{V}$ est petit par rapport à l'unité, on peut écrire la formule sous la forme

$$p + \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V}\left(1 + \frac{b}{V}\right). \qquad (20\ bis)$$

La parenthèse du second membre est le début d'un développement ordonné suivant les puissances croissantes de $\frac{b}{V}$. Diverses formules ont été proposées qui contiennent des termes d'ordre supérieur, et fournissent par suite une nouvelle approximation dans l'évaluation de l'influence des dimensions moléculaires. Des modifications analogues ont été apportées au terme en $\frac{a}{V^2}$, en remarquant par exemple que a est fonction de la température.

Une forme d'équation, proposée initialement par

Dieterici, et solidement étayée par une théorie de Jeans, est la suivante :

$$p(V - b) = RTe^{-\frac{a}{RTV}};$$

a et *b* sont en première approximation des constantes, mais en toute rigueur des fonctions inconnues de V et de T. L'intérêt très réel de cette nouvelle équation est que, sans être notablement plus compliquée que celle de Van der Waals, elle la généralise nettement. Elle se ramène à elle si *a* et *b* sont petits, et semble donner, s'ils sont quelconques, des concordances expérimentales bien meilleures. Ces concordances restent d'ailleurs imparfaites.

13. **Équation d'état déduite du théorème du viriel.** — Soient x, y, z les coordonnées du centre de gravité d'une molécule, u, v, w les composantes de sa vitesse c, X, Y, Z les composantes de la force qui agit sur elle. Les équations de son mouvement sont du type

$$m\frac{du}{dt} = X$$

et peuvent s'écrire

$$\frac{d(mxu)}{dt} = mu^2 + Xx.$$

Si l'on intègre cette équation entre deux époques arbitraires 0 et τ, et si l'on divise le résultat par τ, on trouve, en employant la notation connue pour les grandeurs moyennes

$$\frac{m}{\tau}(x_\tau u_\tau - x_0 u_0) = \overline{mu^2} + \overline{Xx}.$$

Les coordonnées et vitesses des molécules restant finies, le premier membre tend vers zéro quand τ aug-

mente indéfiniment. Il suffit donc d'étendre les moyennes à un temps assez long pour pouvoir écrire

$$m\overline{u^2} + \overline{Xx} = 0.$$

Si l'on ajoute à cette égalité les deux relations analogues

$$m\overline{v^2} + \overline{Yy} = 0$$
$$m\overline{w^2} + \overline{Zz} = 0$$

relatives aux autres axes de coordonnées, on trouve

$$m\overline{c^2} + \overline{Xx} + \overline{Yy} + \overline{Zz} = 0,$$

et en sommant encore une fois pour toutes les molécules du gaz

$$\Sigma m\overline{c^2} + \Sigma(\overline{Xx} + \overline{Yy} + \overline{Zz}) = 0. \qquad (21)$$

L'expression $\frac{1}{2}\Sigma(\overline{Xx} + \overline{Yy} + \overline{Zz})$ a été appelée par Clausius le *viriel* des forces qui agissent sur le gaz, et la remarquable égalité précédente exprime le *théorème du viriel* : l'énergie cinétique totale de translation des molécules du gaz est égale et de signe contraire au viriel des forces qui agissent sur lui.

Pour déduire de la relation (21) l'équation d'état du gaz, supposons le gaz placé dans un volume parallélépipédique dont les trois arêtes, de longueurs α, β, γ, sont prises comme axes de coordonnées. Négligeons d'abord les forces intérieures. Les seules forces extérieures qui agissent sur le gaz sont supposées être les forces de pression exercées par les parois. Les parois perpendiculaires à Ox exercent les forces $+p\beta\gamma$ et $-p\beta\gamma$ (p désigne la pression du gaz). Comme leurs abscisses sont 0 et α, le terme correspondant dans le viriel est $-\frac{p\alpha\beta\gamma}{2}$. Si N est

comme précédemment le nombre total des molécules du gaz, l'équation (21) devient

$$N m \overline{c^2} - 3p\alpha\beta\gamma = 0,$$

ou encore, en introduisant la densité moléculaire n

$$p = \frac{1}{3} n m \overline{c^2}.$$

On retrouve l'équation (11) qui est celle des gaz parfaits.

Pour tenir compte des forces intérieures, désignons par $f(r)$ celle qui agit entre deux molécules distantes de r, dont les coordonnées sont x, y, z et x', y', z'. La force qui s'exerce sur la première molécule a pour composantes

$$f(r)\frac{x'-x}{r}, \qquad f(r)\frac{y'-y}{r}, \qquad f(r)\frac{z'-z}{r}.$$

Elle fournit au viriel le terme

$$\frac{f(r)}{2r}[x(x'-x) + y(y'-y) + z(z'-z)].$$

Le terme provenant de la seconde molécule est de même

$$\frac{f(r)}{2r}[x'(x-x') + y'(y-y') + z'(z-z')],$$

et si on l'ajoute au précédent, on trouve

$$-\frac{rf(r)}{2}.$$

L'équation du viriel donne dès lors

$$3p = n m \overline{c^2} - \Sigma r f(r),$$

la somme Σ étant étendue à tous les couples de molécules contenus dans l'unité de volume. En introduisant le

volume moléculaire V et en étendant la somme à ce volume, on peut écrire aussi

$$pV = RT - \frac{1}{3}\Sigma r f(r).$$

Telle est la correction qu'il faut faire subir à l'équation des gaz parfaits pour tenir compte des forces intermoléculaires.

Si ces forces sont les forces de cohésion ou forces attractives à grand rayon d'action introduites par Van der Waals, on retrouve en première approximation, comme l'a montré H. A. Lorentz, la formule même de Van der Waals sous la forme (20 *bis*). Mais on peut développer le calcul plus complètement de diverses manières. On peut, par exemple, remplacer les chocs élastiques par des forces répulsives très grandes qui s'exercent entre les molécules à très petite distance, et qui remplacent à ce moment les forces attractives de cohésion; elles fourniront un terme au viriel, qui s'ajoutera au terme de cohésion. En conduisant le calcul comme le fait Reinganum, on trouve l'équation d'état

$$pV = RT\left(1 + \frac{be^{\frac{c}{T}}}{V}\right) + \frac{k}{V}\varphi(T).$$

C'est là une nouvelle généralisation intéressante de l'équation de Van der Waals, et qui s'y ramène pour $c = 0$ et $k\varphi(T) = -a$.

Chapitre III

LIBRE PARCOURS MOYEN. VISCOSITÉ, CONDUCTIBILITÉ THERMIQUE, DIFFUSION.

14. **Libre parcours moyen.** — L'espace parcouru par une molécule entre deux chocs successifs est extrêmement variable, mais on peut se proposer, avec Clausius, d'en évaluer la valeur moyenne. Cette valeur a reçu le nom de *libre parcours moyen* ou *chemin moyen* d'une molécule. Le problème est bien posé si les molécules sont sphériques et élastiques. Tout au moins ne se heurte-t-on qu'à une seule difficulté : le choix de la définition adoptée pour la moyenne influe sur le coefficient numérique du résultat, fait qui n'a pas très grande importance dans les applications. Mais si l'on renonce à l'hypothèse des chocs élastiques pour considérer les molécules comme des centres de forces agissant à distance et se déviant mutuellement au cours de leur progression, les parcours libres ne sont plus susceptibles d'une définition précise et la notion de parcours moyen disparaît. Malgré cette difficulté, cette notion a rendu d'immenses services, et, surtout dans un exposé élémentaire, elle doit conserver une très large place.

Cherchons d'abord à évaluer le parcours moyen par un raisonnement simplifié. Supposons immobiles toutes les molécules, sauf l'une d'elles autour de laquelle nous traçons une sphère, dite sphère de protection, qui ait pour rayon le diamètre σ d'une molécule. Il est clair que cette molécule se déplacera en ligne droite, tant que la surface de sa sphère de protection ne rencontrera le centre d'au-

cune autre. Si v est la vitesse, supposée invariable, de la molécule mobile, le volume balayé en une seconde par la surface de sa sphère de protection sera sensiblement $\pi\sigma^2 v$, et si l'on désigne par n la densité moléculaire, il y aura dans ce volume $\pi\sigma^2 vn$ centres d'autres molécules. Tel est donc aussi le nombre de chocs ν que la molécule mobile éprouve par seconde. Son libre parcours moyen s'en déduit : c'est le chemin parcouru en moyenne entre deux chocs, c'est-à-dire

$$l = \frac{v}{\nu} = \frac{1}{n\pi\sigma^2}.$$

On voit qu'il est inversement proportionnel à n, c'est-à-dire à la densité $\rho = nm$ du gaz. A température constante, il est inversement proportionnel à la pression.

Ce raisonnement suppose toutes les molécules immobiles sauf une seule. Pour l'améliorer, admettons que toutes les molécules soient animées de la vitesse commune v. On peut alors reprendre le raisonnement précédent en remplaçant la vitesse absolue de la molécule considérée à part par sa vitesse relative moyenne r par rapport aux autres. Le nombre de chocs ν par seconde devient $\pi\sigma^2 rn$ et le libre parcours moyen

$$l = \frac{v}{\nu} = \frac{1}{n\pi\sigma^2}\frac{v}{r}.$$

Le calcul du rapport $\frac{v}{r}$, effectué par Clausius, a donné[1]

$$\frac{v}{r} = \frac{3}{4}$$

et par suite

$$l = \frac{3}{4n\pi\sigma^2}.$$

---

1. Voir la Note 2 à la fin du volume (p. 166).

On peut s'affranchir enfin de l'hypothèse faite sur les vitesses moléculaires, et admettre, au lieu d'une vitesse commune v, la loi de distribution réelle découverte par Maxwell. Une nouvelle correction doit alors être apportée au résultat précédent, et l'on arrive à la formule de Maxwell, qui est celle que nous adopterons[1]

$$l = \frac{1}{\sqrt{2} n \pi \sigma^2}. \tag{22}$$

Le nombre de chocs par seconde est alors

$$\nu = \sqrt{2} n \pi \sigma^2 v \tag{23}$$

pour une molécule de vitesse v, et la durée d'un libre parcours moyen est

$$\tau = \frac{l}{v} = \frac{1}{\sqrt{2} n \pi \sigma^2 v}. \tag{24}$$

Le raisonnement de Maxwell peut être appliqué au cas plus général d'une molécule de masse m' mobile au milieu d'un gaz dont les molécules sont de masse m (impureté dans un gaz). Si l'on désigne par σ_1 la moyenne $\frac{\sigma + \sigma'}{2}$ des diamètres des deux types de molécules, le libre parcours moyen de la molécule de masse m' est

$$l' = \frac{1}{n \pi \sigma_1^2 \sqrt{1 + \frac{m'}{m}}}. \tag{25}$$

15. **Loi de répartition des libres parcours.** — De même que les vitesses moléculaires diffèrent en général de leur moyenne et sont réparties autour d'elle suivant la loi de

1. Tait, en faisant la moyenne dans le temps au lieu de la faire dans l'espace, a trouvé, au lieu du facteur numérique $\sqrt{2}$, le facteur 1,477.

Maxwell, de même aussi les parcours libres sont en général différents du libre parcours moyen l et l'on peut se proposer de rechercher comment ils se répartissent autour de lui.

Nous admettons que les molécules qui ont parcouru sans choc le chemin x ont toutes des chances égales de ne pas subir de choc pendant le parcours ultérieur dx[1]. En d'autres termes la probabilité d'absence de choc sur le parcours $x + dx$ est composée de deux probabilités indépendantes : 1° la probabilité d'absence de choc sur le parcours x, que nous désignerons par $f(x)$; 2° la probabilité d'absence de choc sur le parcours ultérieur dx; cette dernière est évidemment de la forme $1 - a\,dx$ (où a désigne une constante), puisque la probabilité de choc sur le petit parcours dx est forcément proportionnelle à ce parcours[2].

La règle des probabilités indépendantes donne donc l'équation fonctionnelle

$$f(x + dx) = f(x) + f'(x)dx = f(x)(1 - adx)$$

ou

$$f'(x) = -af(x).$$

On en tire

$$f(x) = be^{-ax}$$

en désignant par b une constante d'intégration.

La constante b se détermine aussitôt en remarquant que la probabilité d'un parcours sans choc équivaut à la certitude, si le chemin parcouru est nul. La fonction $f(x)$ doit donc se réduire à 1 pour $x = 0$, ce qui donne $b = 1$.

Pour trouver la signification de la constante a, désignons par ν le nombre total de chocs effectués par

1. C'est une forme de l'hypothèse déjà utilisée du « chaos moléculaire ».

2. La constante a est indépendante du parcours x, mais peut dépendre de la vitesse de la molécule.

seconde par une molécule, c'est-à-dire le nombre total de ses parcours libres. Parmi ceux-ci il y en a

$$\nu f(x) = \nu e^{-ax}$$

qui dépassent x. Le nombre de ceux qui sont compris entre x et $x + dx$ est donc

$$\nu e^{-ax} - \nu e^{-a(x+dx)} = \nu e^{-ax}(1 - e^{-adx}) = \nu a dx e^{-ax}.$$

La somme de leurs longueurs est

$$\nu a x dx e^{-ax},$$

et si l'on étend cette somme à tous les parcours effectués en une seconde, on trouve pour la vitesse de la molécule

$$v = \nu a \int_0^{\infty} e^{-ax} x dx = \frac{\nu}{a}.$$

Le libre parcours moyen est par suite

$$l = \frac{v}{\nu} = \frac{1}{a}.$$

En résumé, la probabilité pour qu'une molécule parcoure sans choc le chemin x est

$$f(x) = e^{-\frac{x}{l}}$$

en désignant par l le libre parcours moyen. La proportion des molécules dont le parcours libre est compris entre x et $x + dx$ est, de même,

$$\frac{dx}{l} e^{-\frac{x}{l}}.$$

Il résulte de là que le nombre de molécules dont le parcours libre est supérieur à l est très petit; ainsi il n'y a qu'une molécule sur 148 qui ait un parcours libre supérieur à $5\,l$, une sur 22 027 qui parcoure librement plus de $10\,l$, etc.

16. Viscosité d'un gaz. — Imaginons qu'une lame solide plane et de grande surface se déplace dans son propre plan avec une vitesse uniforme U[1], parallèlement à une autre lame fixe, séparée de la première par une couche gazeuse mince. L'expérience montre que le gaz ne se comporte pas comme un fluide parfait, mais qu'il adhère en quelque sorte à la plaque mobile, et que, par un frottement intérieur qui se transmet de proche en proche, il tend à communiquer son mouvement à la plaque fixe.

En régime permanent, on peut vérifier : 1° que les vitesses des diverses couches gazeuses sont proportionnelles à leur distance z au plan fixe, c'est-à-dire de la forme

$$U = Az \tag{26}$$

2° que la plaque fixe est soumise, par unité de surface, à une force d'entraînement parallèle à la direction du mouvement, et dont la valeur, proportionnelle au gradient de vitesse, A ou $\frac{dU}{dz}$, est de la forme

$$R = \eta \frac{dU}{dz}. \tag{27}$$

Cette même force par cm² est aussi exercée par la portion du gaz située d'un côté d'un plan parallèle aux lames sur la portion placée de l'autre côté. Le coefficient η, qui peut dépendre des conditions de température et de pression aussi bien que de la nature du gaz, s'appelle *coefficient de viscosité* ou *coefficient de frottement intérieur* du gaz.

Une définition analogue peut être donnée pour un liquide. Les équations classiques de l'hydrodynamique

1. Petite par rapport à la vitesse d'agitation thermique des molécules.

des fluides parfaits doivent être corrigées par l'introduction de termes de viscosité proportionnels au coefficient η, si l'on veut leur permettre de rendre compte des propriétés des fluides réels, par exemple du phénomène d'entraînement d'une plaque solide décrit tout à l'heure. Inversement, l'étude expérimentale des fluides réels permettra, par comparaison avec les formules théoriques, de connaître leur coefficient de viscosité. Nous nous contenterons de citer l'exemple de l'écoulement d'un fluide sous vitesse modérée à travers un tube cylindrique étroit. Les lois de cet écoulement, découvertes expérimentalement par Poiseuille, s'interprètent aisément au moyen des équations de l'hydrodynamique des fluides visqueux, et se trouvent résumées par la formule

$$I = \frac{\pi}{8} \frac{r^4}{\eta l}(p_1 - p_2) \qquad (28)$$

dans laquelle I représente le débit en volume du fluide, r et l le rayon et la longueur du tube, $p_1 - p_2$ la chute de pression ou de charge entre les deux extrémités du tube. Si l'on introduit le débit en masse G au lieu du débit en volume I, il faudra multiplier l'expression précédente par la densité absolue ρ, ce qui donnera, pour un gaz, d'après les formules (11 *bis*) et (15),

$$G = \frac{\pi}{8} \frac{r^4}{\eta l}(p_1 - p_2)\frac{pM}{RT} \qquad (28 \textit{ bis})$$

en désignant par p la pression moyenne du gaz qui s'écoule. On voit que le débit en masse G est proportionnel, non seulement à la chute de charge, mais à la pression moyenne d'écoulement.

La formule (28) fournit un procédé expérimental de mesure pour le coefficient de viscosité d'un fluide. Appliqué d'abord aux liquides, il a fourni pour l'eau à 10° la valeur 0,013 C. G. S. Pouz les gaz, les nombres obtenus sont beaucoup plus faibles. En voici quelques-uns :

Hydrogène.	$84 \cdot 10^{-6}$ C. G. S.	dans les conditions normales.	
Gaz carbonique. .	$137 \cdot 10^{-6}$	—	—
Air. . . .	$171 \cdot 10^{-6}$	—	—

Des résultats plus complets seront donnés au chapitre XI.

17. **Théorie de la viscosité.** — L'interprétation cinétique du frottement intérieur dans un gaz est due à Maxwell. Reprenons l'expérience fondamentale, et choisissons pour plan des xy le plan de la lame fixe, pour axe des x un axe parallèle à la direction du mouvement, pour axe des z un axe perpendiculaire aux lames dirigé vers la lame mobile (par exemple de bas en haut).

Il résulte de l'équation fondamentale de la dynamique que toute force agissant sur une masse déterminée est numériquement égale à l'accroissement de la quantité de mouvement de cette masse dans l'unité de temps. Comme la partie du gaz située au-dessus d'un plan P d'ordonnée z parallèle au plan des lames exerce une force accélératrice sur la portion du gaz placée en dessous, et, par suite, subit de sa part une force retardatrice égale et opposée, il faut qu'il y ait échange de quantités de mouvement entre ces deux régions. A cause de l'existence dans le gaz d'un gradient de vitesse perpendiculaire aux lames, les molécules possèdent, en moyenne, au-dessus du plan P, une quantité de mouvement supérieure à celle des molécules placées au-dessous. Par suite de l'agitation thermique, elles transportent, par seconde, de haut en bas, une quantité de mouvement plus grande que celle transportée en même temps en sens inverse par les molécules qui traversent le plan P de bas en haut. La somme algébrique de ces quantités de mouvement, rapportée à l'unité de temps et à l'unité de surface, donne une mesure de la force de frottement intérieur R, et permet par suite d'évaluer le coefficient de viscosité.

Supposons, pour simplifier le calcul de cette somme, que toutes les molécules aient une vitesse commune égale à leur vitesse moyenne v, et qu'entre le moment où elles traversent le plan P et celui où elles ont subi leur dernier choc, elles aient parcouru le même chemin l égal au libre parcours moyen. Si θ est l'angle de la vitesse de l'une d'entre elles avec la direction positive de l'axe des z, le dernier choc qu'elle aura subi aura eu lieu dans le plan P′ d'ordonnée

$$z' = z - l\cos\theta.$$

La vitesse u' parallèle à Ox que possédait la molécule à ce moment est la résultante de celle qui provient de l'agitation thermique, soit u, et de la vitesse d'entraînement du gaz dans le plan P′, soit Az' (formule 26). On peut donc écrire

$$u' = u + Az' = u + (z - l\cos\theta)\frac{dU}{dz}.$$

On peut évidemment faire abstraction du terme en u dans l'évaluation de la quantité de mouvement transportée à travers le plan P, car le transport de quantité de mouvement provenant de l'agitation thermique est nul dans l'ensemble. La quantité de mouvement utile transportée à travers le plan P parallèlement à Ox est donc simplement

$$m(z - l\cos\theta)\frac{dU}{dz},$$

et ne dépend que de la variable θ. Or, si n est la densité moléculaire du gaz, le nombre par cm^3 des molécules dont la vitesse fait avec Oz un angle compris entre θ et $\theta + d\theta$ est[1]

$$\frac{n\sin\theta d\theta}{2}.$$

1. Car l'angle solide de l'espace conique annulaire compris entre les deux cônes d'angle θ et $\theta + d\theta$ est $2\pi\sin\theta d\theta$.

Le nombre de celles qui traversent l'unité de surface du plan P dans l'unité de temps est le même que le nombre des molécules de la catégorie considérée qui sont comprises dans un cylindre oblique de génératrices inclinées de θ sur Oz, de base 1 et de hauteur $v\cos\theta$. Il est donc

$$dn = \frac{nv}{2}\sin\theta\cos\theta d\theta.$$

Enfin la quantité de mouvement totale utile transportée par seconde à travers l'unité de surface du plan P parallèlement à l'axe des x et vers les z décroissants est

$$R = -\int_0^\pi m(z - l\cos\theta)\frac{dU}{dz} \times \frac{nv}{2}\sin\theta\cos\theta d\theta$$

ou

$$R = \frac{nmvl}{2}\frac{dU}{dz}\int_0^\pi \cos^2\theta\sin\theta d\theta = \frac{nmvl}{3}\frac{dU}{dz}. \qquad (27\ bis)$$

On trouve bien, pour la force de viscosité R rapportée à l'unité de surface, une expression conforme à la formule (27), et le rapprochement avec cette formule conduit à l'expression suivante du coefficient de viscosité

$$\eta = \frac{1}{3}nmvl = \frac{1}{3}\rho vl. \qquad (29)$$

Le calcul peut être conduit plus rigoureusement, en tenant compte de la loi de distribution des vitesses autour de la vitesse moyenne v et aussi de la distribution des parcours libres autour du parcours moyen l. On est conduit ainsi à une formule de même type

$$\eta = k\rho vl \qquad (29\ bis)$$

avec une valeur numérique du coefficient k assez peu différente de la précédente

$$k = 0{,}3503.$$

Ce résultat entraîne d'importantes conséquences :

1° On sait (p. 33) que le libre parcours moyen l est inversement proportionnel à la densité absolue ρ du gaz. Si donc la température du gaz est fixe (v constant), le coefficient de viscosité est indépendant de la densité du gaz, c'est-à-dire, ici, *indépendant de la pression*. Ce résultat inattendu et très remarquable a été vérifié par les mesures expérimentales avec une précision satisfaisante pour les pressions moyennes : c'est un succès frappant de la théorie cinétique (Ch. XI, Tableau I). Aux fortes pressions, on observe des écarts, bien naturels si l'on réfléchit qu'on n'est plus en droit de faire abstraction des forces intermoléculaires. Nous reviendrons plus tard (Ch. IX) sur les écarts observés aux très faibles pressions.

2° La mesure expérimentale du coefficient de viscosité η permet, grâce à la formule (29 *bis*), de calculer le libre parcours moyen l d'une molécule : nous connaissons en effet les densités absolues ρ et les vitesses quadratiques moyennes C (28, p. 19), par suite les vitesses moyennes v (formule 8 *bis*).

On trouve ainsi pour l'hydrogène dans les conditions normales $15{,}8 \cdot 10^{-6}$ cm, pour l'air $8{,}45 \cdot 10^{-6}$ cm., etc.[1]. Les chemins moyens sont donc de l'ordre du dixième de micron. A la pression de 1/100 de mm. de mercure, on trouverait, pour les deux même gaz, 1,20 cm. et 0,64 cm. Aux très basses pressions, les chemins moyens sont donc comparables aux dimensions de l'appareil qui contient le gaz.

3° La connaissance du libre parcours moyen permet, grâce à la formule (22) de calculer le produit $n\sigma^2$ de la densité moléculaire du gaz par le carré du diamètre molé-

1. Les résutats numériques complets sont donnés au Chapitre XI, page 156.

culaire. Pour atteindre séparément n et σ, une autre relation est nécessaire. On peut d'abord utiliser la formule (19) établie à propos de l'équation d'état de Van der Waals. L'étude expérimentale des isothermes d'un fluide fournira pour ce fluide le covolume b et par conséquent le produit $n\sigma^3$. C'est de cette manière qu'on a pu se faire une première idée assez satisfaisante de la la densité moléculaire des gaz dans les conditions normales et en même temps des dimensions moléculaires (Voir Ch. XI, page 152).

A une époque plus récente, on a pu, par de nombreuses méthodes concordantes, dont quelques-unes seront exposées plus loin, atteindre directement la constante d'Avogadro N (nombre de molécules par molécule-gramme) et par suite la densité moléculaire n d'un gaz dans les conditions normales. On a trouvé ainsi $N = 65 \cdot 10^{22}$ et $n = 2{,}9 \cdot 10^{19}$, et ces nombres peuvent être considérés comme connus avec une précision de l'ordre du centième. La formule (22) fixe alors les dimensions moléculaires : les nombres obtenus pour σ sont $2{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm. pour l'hydrogène, $3{,}1 \cdot 10^{-8}$ cm. pour l'azote, $2{,}9 \cdot 10^{-8}$ cm. pour l'argon, etc. Les nombres relatifs aux gaz mono-atomiques (argon) ont une valeur particulière, car la formule (22) n'a de signification nette que pour un gaz parfait mono-atomique.

A partir du moment où l'on connaît le parcours moyen des molécules, comme leur vitesse moyenne a déjà été calculée, les formules (23) et (24) font connaître le nombre des chocs effectués en une seconde par chaque molécule, ainsi que la durée moyenne d'un parcours libre. Nous rassemblerons au Chapitre XI tous les résultats numériques.

4° D'après la formule (29 *bis*), le coefficient de frottement intérieur d'un gaz devrait être proportionnel à la vitesse moyenne, c'est-à-dire (formules 8 *bis* et 15) à la

racine carrée de la température absolue T. L'expérience donne en effet un accroissement du coefficient η avec la température, ce qui constitue une vérification très remarquable de la théorie, si l'on réfléchit que, pour les liquides, la viscosité décroît au contraire quand la température s'élève. Mais la loi de variation observée pour η est en réalité plus rapide que ne le voudrait la formule (29 *bis*), surtout aux températures modérées.

Cela tient à ce que le libre parcours a été calculé sans tenir compte des actions attractives intermoléculaires, qui ont déjà donné lieu au terme de pression intérieure dans l'équation de Van der Waals. Sutherland a montré, par un raisonnement assez simple, qu'on pouvait tenir compte de ces actions, tout en conservant l'hypothèse des chocs élastiques, en remplaçant le libre parcours moyen de Maxwell (formule 22), qui est indépendant de la température, par l'expression suivante, qui en dépend

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi\sigma^2\left(1+\frac{B}{T}\right)}$$

et où B désigne une constante. Le coefficient de viscosité devient dès lors

$$\eta = \frac{k\rho v}{\sqrt{2}n\pi\sigma^2\left(1+\frac{B}{T}\right)}$$

et sa relation avec la température est du type

$$\eta = \frac{A\sqrt{T}}{1+\frac{B}{T}}.$$

Cette loi est remarquablement vérifiée par l'expérience dans un très large intervalle de températures; elle l'a été en particulier pour l'azote de — 190° à + 300°. (Voir le ch. XI, tableau II, page 160).

18. **Transport d'une grandeur quelconque.** — Nous avons évalué au paragraphe précédent le transport de quantité de mouvement produit par l'agitation moléculaire à travers un plan tracé dans le gaz, lorsque les vitesses moléculaires absolues diffèrent en moyenne de part et d'autre de ce plan. Nous avons été ainsi conduits à la théorie du frottement intérieur.

On peut généraliser le raisonnement en imaginant un gaz dans lequel une grandeur quelconque G attachée à chaque molécule, au lieu d'avoir en moyenne la même valeur dans tout le gaz, varierait progressivement d'une région à une autre. On se propose encore de calculer la quantité de la grandeur G qui est transportée à travers l'unité de surface d'un plan donné pendant l'unité de temps par suite de l'agitation moléculaire.

Pour préciser, on supposera, comme au paragraphe précédent, que la grandeur G a la même valeur moyenne pour toutes les molécules d'un plan P parallèle au plan des xy, et qu'elle croît d'un plan à un autre suivant la loi linéaire.

$$G = Az. \qquad (30)$$

Son gradient de variation est donc la constante

$$\frac{dG}{dz} = A.$$

Une molécule traversant le plan P dans une direction qui fait l'angle θ avec l'axe des z a subi son dernier choc dans un plan P' d'ordonnée

$$z' = z - l\cos\theta,$$

en admettant, comme ci-dessus, que le parcours libre de toutes les molécules soit égal au parcours moyen l. Elle transporte avec elle une quantité de la grandeur G égale à

$$Az' = (z - l\cos\theta)\frac{dG}{dz}.$$

Si n est la densité moléculaire, on verra comme ci-dessus que le nombre des molécules traversant l'unité de surface dans l'unité de temps et dans une direction comprise entre θ et $\theta + d\theta$ est

$$dn = \frac{nv}{2} \sin\theta \cos\theta \, d\theta. \tag{31}$$

Il en résulte que la quantité totale de la grandeur G transportée à travers l'unité de surface du plan P pendant l'unité de temps et vers les z décroissants est

$$\Gamma = - \int_0^\pi (z - l \cos\theta) \frac{dG}{dz} \times \frac{nv}{2} \sin\theta \cos\theta \, d\theta$$

ou

$$\Gamma = \frac{nvl}{2} \frac{dG}{dz} \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta = \frac{nvl}{3} \frac{dG}{dz}. \tag{32}$$

19. **Conductibilité thermique**. — Si G est la quantité de mouvement mU parallèle à Ox, la formule (32) redonne l'équation (27 *bis*), (p. 41) relative au coefficient de viscosité.

Si G représente l'énergie moléculaire moyenne dans le plan d'ordonnée z, nous obtenons l'équation de conductibilité thermique du gaz. Supposons en effet que la température absolue T croisse avec l'ordonnée du plan P suivant la loi

$$T = T_0 + z \frac{dT}{dz}$$

le gradient $\frac{dT}{dz}$ étant constant. L'unité de surface du plan P sera traversée de haut en bas pendant l'unité de temps par la quantité de chaleur

$$\Gamma = k \frac{dT}{dz} \tag{33}$$

le coefficient k étant, par définition, le coefficient de conductibilité du gaz.

Soit, d'autre part, c_v la chaleur spécifique sous volume constant du gaz. L'énergie calorifique transportée par une molécule de masse m qui traverse le plan P est, en en moyenne (voir le paragraphe 27, Chapitre V, p. 66),

$$mc_v\mathrm{T} = mc_v\left(\mathrm{T}_0 + z\frac{d\mathrm{T}}{dz}\right).$$

Le seul terme donnant lieu, au total, à un transport de chaleur à travers l'unité de surface du plan P est le second

$$\mathrm{G} = mc_v\frac{d\mathrm{T}}{dz}z,$$

et il est bien de la forme (30) indiquée au paragraphe précédent. On peut donc lui appliquer la formule générale (32) et dire que le transport de chaleur par unité de surface et par unité de temps est

$$\Gamma = \frac{nvl}{3}mc_v\frac{d\mathrm{T}}{dz}.$$

Le rapprochement avec les expressions (29) et (33) donne, pour le coefficient de conductibilité thermique, l'expression

$$k = \frac{nmvl}{3}c_v = \eta c_v. \qquad (34)$$

Ainsi, la théorie cinétique des gaz prévoit l'existence d'une relation remarquablement simple entre le coefficient de viscosité η, le coefficient de conductibilité thermique k, et la chaleur spécifique c_v sous volume constant. Un raisonnement plus complet conduit à une formule qui contient un coefficient numérique plus compliqué B.

$$k = \mathrm{B}\eta c_v. \qquad (34\ bis)$$

Le coefficient B, calculé par Chapman et par Enskog, doit être égal à 2,5 environ pour les gaz mono-atomiques, plus petit pour les gaz poly-atomiques. Moyennant des hypothèses convenables, Chapman trouve pour B la valeur 1,90 pour les gaz diatomiques, 1,75 pour les gaz triatomiques. Les expériences paraissent confirmer ces prévisions d'une manière très satisfaisante (Voir le Chapitre XI, tableau III, p. 160).

20. **Diffusion mutuelle de deux gaz.** — Si l'on amène l'un au-dessus de l'autre deux gaz quelconques, pris à la même température et à la même pression, de telle sorte que le plus léger soit en haut, au bout d'un temps assez court le mélange des deux gaz est total, sans que la température ni la pression aient changé. L'expérience peut être faite, par exemple, comme l'a montré autrefois Berthollet, avec l'hydrogène et le gaz carbonique, dont les densités sont entre elles dans le rapport de 1 à 22. C'est là une démonstration qualitative des plus frappantes de l'agitation moléculaire. Le phénomène a reçu le nom de diffusion mutuelle des deux gaz l'un dans l'autre.

Pour le soumettre au calcul, on peut, dans une première approximation, employer les mêmes méthodes simplifiées que dans les paragraphes précédents. Soient l_1 et v_1 le libre parcours moyen et la vitesse moyenne supposés communs à toutes les molécules du premier gaz. Soient de même l_2 et v_2 les quantités analogues pour les molécules du second gaz. Les densités moléculaires n_1 et n_2 des deux gaz doivent être supposées variables d'un point à un autre : nous admettrons qu'elles sont des fonctions linéaires de z, de telle sorte que la répartition des deux gaz est uniforme dans chaque plan parallèle au plan des xy, et que la diffusion se fait parallèlement à l'axe des z. De plus, le phénomène sera supposé en régime permanent, de sorte que n_1 et n_2 ne dépendent pas expli-

citement du temps, Nous poserons d'après cela, pour un plan quelconque P parallèle au plan des xy

$$n_1 = \frac{n}{2} - \alpha z.$$

$$n_2 = \frac{n}{2} + \alpha z.$$

Dans ces relations, α est le gradient constant des deux densités moléculaires

$$\alpha = - \frac{dn_1}{dz} = \frac{dn_2}{dz}$$

et n est la densité moléculaire totale

$$n = n_1 + n_2.$$

La constance de n est une conséquence de la loi d'Avogadro (p. 19), et l'égalité, en valeur absolue, des deux gradients résulte de la constance de n.

Parmi les molécules de la première espèce, celles qui traversent l'unité de surface du plan P dans l'unité de temps en faisant avec l'axe des z un angle compris entre θ et $\theta + d\theta$ sont, d'après la relation (31), en nombre

$$d\nu_1 = \frac{n'_1 v_1}{2} \sin\theta \cos\theta \, d\theta\,;$$

n'_1 désigne la densité moléculaire des molécules de la première espèce dans le plan P′ où elles ont subi leur dernier choc, c'est-à-dire dans le plan d'ordonnée

$$z' = z - l_1 \cos\theta.$$

En d'autres termes

$$n'_1 = \frac{n}{2} - \alpha (z - l_1 \cos\theta)$$

et par suite

$$d\nu_1 = \left[\frac{n}{2} - \alpha (z - l_1 \cos\theta) \right] \frac{v_1}{2} \sin\theta \cos\theta \, d\theta.$$

L'intégration par rapport à θ étendue de $\theta = 0$ à $\theta = \pi$ fournira le nombre total de molécules de première espèce qui auront traversé l'unité de surface du plan P dans l'unité de temps et dans le sens des z croissants. On trouve ainsi sans difficulté

$$\nu_1 = \frac{\alpha l_1 v_1}{3}.$$

On trouverait de même pour le nombre des molécules de la seconde espèce qui traversent la même surface dans le même temps, mais dans le sens des z décroissants,

$$\nu_2 = \frac{\alpha l_2 v_2}{3}.$$

Comme la différence $\nu_1 - \nu_2$ est en général différente de zéro, il faut, pour maintenir l'invariabilité de pression du gaz, qu'il y ait dans le sens des z décroissants un mouvement d'ensemble du gaz, qui compense le changement de densité moléculaire $\nu_1 - \nu_2$. Le nombre de molécules de première espèce qui devront, de ce chef, traverser l'unité de surface du plan P dans l'unité de temps et dans le sens des z décroissants sera évidemment

$$\frac{(\nu_1 - \nu_2)n_1}{n_1 + n_2},$$

de sorte que le nombre total des molécules de première espèce transportées sera finalement

$$p_1 = \nu_1 - \frac{(\nu_1 - \nu_2)n_1}{n_1 + n_2} = -\frac{dn_1}{dz}\frac{l_1 v_1 n_2 + l_2 v_2 n_1}{3(n_1 + n_2)}.$$

On voit que ce nombre est proportionnel au gradient $-\frac{dn_1}{dz}$, et l'on peut écrire

$$p_1 = -\mathrm{D}\frac{dn_1}{dz} \qquad (35)$$

en posant

$$D = \frac{l_1 v_1 n_2 + l_2 v_2 n_1}{3(n_1 + n_2)}. \qquad (36)$$

L'équation (35) est l'équation fondamentale de la diffusion de deux gaz l'un dans l'autre. On peut l'écrire aussi

$$V_1 = -\frac{D}{n_1}\frac{dn_1}{dz}. \qquad (37)$$

en appelant V_1 la *vitesse* de diffusion du premier gaz. L'équation (36) donne la valeur du *coefficient de diffusion* D qui est évidemment le même pour les deux gaz.

Un cas particulier important est celui où l'un des gaz est une simple impureté de l'autre, c'est-à-dire où l'une des densités moléculaires n_2 est très petite vis-à-vis de l'autre n_1. En ce cas, le coefficient D se réduit à

$$D = \frac{l_2 v_2}{3}. \qquad (38)$$

La mesure expérimentale du coefficient de diffusion d'un gaz dilué sous faible densité dans un autre, fournit, grâce à cette formule, un nouveau moyen d'atteindre le libre parcours moyen l. Indiquons aussi que la formule (38) a rendu des services importants dans l'étude de la conductibilité électrique des gaz.

Un autre cas particulier intéressant est celui où les deux espèces de molécules deviennent identiques. Le coefficient de diffusion D du gaz *en lui-même* prend encore la forme

$$D = \frac{lv}{3} = \frac{\eta}{\rho}.$$

Il est, comme on pouvait s'y attendre, proportionnel au coefficient de viscosité.

Remarquons pour terminer que les phénomènes dont

l'étude théorique sommaire vient d'être esquissée ne peuvent pas être étudiés rigoureusement par la méthode des chemins moyens. Aussitôt, en effet, que la température ou la pression d'un gaz ne sont plus uniformes, les vitesses moléculaires cessent d'être distribuées suivant la loi de Maxwell. Il faut, dans chaque cas, apporter à la loi de distribution une correction qui complique énormément la théorie. Chose plus grave, la correction qui en résulte pour les calculs ci-dessus est, dans certains cas, du même ordre de grandeur que les termes principaux ; la méthode des chemins moyens perd alors toute valeur réelle.

Maxwell a développé le premier une méthode de calcul rigoureuse qui permet l'étude de la viscosité, de la diffusion et de la conductibilité calorifique : abandonnant la notion de libre parcours, il étudie de près le mécanisme du transport par les molécules du mouvement, de la matière et de l'énergie, en faisant appel à la dynamique détaillée des chocs moléculaires. Ses calculs, — fort compliqués, — n'ont pu être poussés jusqu'au bout que dans le cas d'une loi particulière d'action intermoléculaire, celle d'une répulsion en raison inverse de la 5e puissance de la distance. La théorie a été perfectionnée et généralisée par divers auteurs parmi lesquels nous citerons Boltzmann, Brillouin, Jeans, Langevin, Chapman, Enskog. Les trois derniers ont pu s'affranchir de la loi d'action particulière entre molécules que Maxwell avait employée.

Il ressort de leurs études que s'il faut conserver les calculs de chemins moyens comme première indication, à cause de leur extrême simplicité, les coefficients numériques des formules obtenues sont souvent inexacts, et les formules elles-mêmes parfois incorrectes.

Nous renverrons aux traités spéciaux et aux mémoires originaux pour des développements plus complets.

Chapitre IV

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES GAZ. ÉQUIPARTITION DE L'ÉNERGIE

21. Cas des gaz parfaits monoatomiques. — Désignons comme précédemment par m et C la masse et la vitesse quadratique moyenne d'une molécule d'un gaz parfait, par N la constante d'Avogadro. L'énergie cinétique totale de translation des molécules contenues dans une molécule-gramme du gaz est

$$Q = N\frac{mC^2}{2}.$$

Par application de la formule (16) on peut écrire

$$Q = \frac{3}{2}RT. \qquad (39)$$

Si, comme dans les gaz monoatomiques, les molécules sont considérées comme des sphères homogènes élastiques, toute quantité de chaleur communiquée au gaz, sous volume constant, ne peut accroître, par l'intermédiaire des chocs, que l'énergie cinétique de translation des molécules. On peut donc aussi regarder l'expression précédente comme étant celle de la quantité de chaleur totale ou énergie interne totale qui est contenue dans une molécule-gramme du gaz sous volume constant.

L'accroissement de cette quantité de chaleur pour une élévation de température de 1 degré est la *chaleur spécifique moléculaire sous volume constant.*

$$C_v = \frac{3}{2}R. \qquad (40)$$

Pour élever de 1 degré la température de une molécule-gramme de gaz sous la pression constante p, on peut d'abord opérer sous le volume constant V, puis accroître le volume de la quantité ΔV nécessaire pour ramener la pression à sa valeur initiale. L'énergie totale dépensée, qui n'est autre que la chaleur spécifique moléculaire sous pression constante C_p, s'exprime évidemment par la relation

$$C_p = C_v + p\Delta V.$$

La formule des gaz parfaits

$$pV = RT$$

montre que, lors d'une élévation de température de 1 degré, il faut, pour maintenir la pression initiale p, faire varier le volume de

$$\Delta V = \frac{R}{p}.$$

On a donc

$$C_p = C_v + R \tag{41}$$

et par suite

$$C_p = \frac{5}{2} R. \tag{42}$$

Des trois formules (40), (41) et (42), la seconde est une conséquence du principe de la conservation de l'énergie (formule de Mayer). Mais la première et la troisième donnent pour les deux chaleurs spécifiques d'un gaz parfait monoatomique des expressions très simples, qui sont propres à la théorie cinétique et susceptibles de vérifications expérimentales.

Les chaleurs moléculaires C_v et C_p doivent être des constantes indépendantes de la température et de la

nature du gaz. La valeur numérique de ces constantes est, pour la première

$$C_v = \frac{3}{2} R = \frac{3 \times 8{,}32 \times 10^7}{2} \text{ergs} = 2{,}97 \text{ calories}$$

et pour la seconde

$$C_p = \frac{5}{2} R = 4{,}95 \text{ calories.}$$

Le rapport des chaleurs spécifiques doit avoir la valeur invariable

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} = 1{,}666.$$

Ces prévisions sont bien confirmées par l'expérience. Ainsi, pour l'argon, la chaleur spécifique moléculaire sous volume constant a bien la valeur 2,97 à toute température. Pour les gaz monoatomiques suivants on a obtenu les valeurs de γ écrites en regard :

Vapeur de mercure.	1,666
Argon.	1,667
Krypton.	1,666
Helium	1,652

22. **Gaz parfaits polyatomiques.** — Si les molécules ne sont plus des sphères homogènes élastiques, si de plus elles peuvent exercer des actions à distance les unes sur les autres, la chaleur que l'on communiquera au gaz sous volume constant ne servira plus uniquement à accroître l'énergie cinétique de translation des molécules : une partie pourra se convertir en énergie cinétique intramoléculaire, ou encore en énergie potentielle.

Dans le cas particulier d'un gaz parfait polyatomique, on supposera qu'il n'y a pas d'actions à distance entre molécules, et que les chocs sont élastiques. La chaleur,

lors de sa dissémination par les chocs, ne pourra alors se répartir qu'entre l'énergie cinétique de translation et l'énergie intramoléculaire : l'énergie potentielle intermoléculaire sera nulle.

Soit dQ la quantité de chaleur, évaluée en unités d'énergie, nécessaire pour élever de dT la température d'une molécule-gramme du gaz sous volume constant. On posera, d'après ce qui précède

$$dQ = dQ_1 + dQ_2,$$

en désignant par dQ_1 la chaleur convertie en énergie cinétique de translation et par dQ_2 celle qui se transforme en énergie intramoléculaire.

L'expression de dQ_1, déjà calculée ci-dessus, est

$$dQ_1 = \frac{3}{2} R dT.$$

L'expression de dQ_2 est inconnue, mais elle est évidemment proportionnelle à dT et l'on peut admettre que le coefficient de proportionnalité est une simple fonction de la température[1]. Nous poserons

$$dQ_2 = a dQ_1 = \frac{3Ra}{2} dT,$$

en désignant par a une fonction inconnue de la température. La chaleur moléculaire du gaz sous volume constant devient, d'après cela,

$$C_v = \frac{dQ}{dT} = \frac{3R}{2}(1 + a). \qquad (43)$$

1. En effet l'énergie moyenne accumulée à l'intérieur d'une molécule, par suite des chocs, ne peut pas, en régime permanent, dépendre de la fréquence des chocs (pression), mais seulement de leur intensité (température).

Le calcul qui permet de passer à la chaleur moléculaire sous pression constante n'est pas changé. La relation (41) est toujours valable et conduit à la formule

$$C_p = \frac{R}{2}(5 + 3a).$$

Les conséquences de ces formules diffèrent un peu de celles qui ont été énoncées pour les gaz monoatomiques :

1° Les chaleurs moléculaires C_v et C_p ne sont plus nécessairement indépendantes de la température. En fait elles en dépendent fort peu, et a est pratiquement constant dans un large intervalle de températures pour les gaz polyatomiques voisins de l'état parfait.

2° Pour connaître la valeur de a, on peut s'adresser à deux groupes de nombres expérimentaux, à savoir les valeurs de C_p et celles du rapport

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{2}{3(1+a)}. \qquad (44)$$

Les valeurs de la chaleur moléculaire sous pression constante, évaluées en calories, sont assez voisines de la constante 7 pour plusieurs gaz diatomiques (Loi de Delaroche et Bérard), alors que pour les gaz monoatomiques, on trouvait un nombre voisin de 5. On en déduit pour a une valeur voisine de $\frac{2}{3}$.

D'autre part le rapport γ est voisin de $1{,}40 = \frac{7}{5}$ pour un assez grand nombre de gaz diatomiques (H^2, O^2, N^2, NO, CO, ...) On en déduit encore $a = 2/3$. Pour certains gaz, en général triatomiques (N^2O, CO^2, ...), la valeur de γ est voisine de $1{,}33 = \frac{4}{3}$. On en déduit alors $a = 1$. Pour les gaz à molécules plus complexes, la valeur de γ est quelquefois voisine de $1{,}25 = \frac{5}{4}$, ce qui corres-

pondrait à $a = \frac{5}{3}$. Enfin il peut arriver que γ soit encore plus faible, et par suite a encore plus élevé. Mais, dans tous les cas, γ reste invariablement compris entre 1 et $\frac{5}{3}$, résultat en complet accord avec la formule (44). (Voir le tableau IV du Chapitre XI.)

En résumé, on voit que, pour les gaz diatomiques, l'énergie intramoléculaire est, en moyenne, les $\frac{2}{3}$ de l'énergie cinétique de translation. Dans certains gaz triatomiques ou plus complexes, elle peut atteindre la valeur même de l'énergie de translation, ou la dépasser. Mais, — et c'est là un fait des plus remarquables, — la répartition de l'énergie entre ces deux variétés semble se faire invariablement *dans un rapport rationnel simple.*

23. **Loi générale de la distribution de l'énergie entre les molécules.** — C'est pour arriver à interpréter ce résultat si frappant que Maxwell et Boltzmann ont été amenés à édifier la célèbre doctrine de l'équipartition de l'énergie.

Le point de départ du principe d'équipartition se trouve dans la loi de répartition des vitesses de Maxwell, dont il a été question au Chapitre I. Ses généralisations successives en ont étendu le champ d'application à tous les systèmes matériels, quelle que soit la complication de leur structure. Ne pouvant en aborder l'exposé complet, nous nous contenterons d'en donner une idée aussi précise que possible, et nous chercherons à l'éclaircir par quelques applications. Nous aurons occasion de voir aussi plus tard que ce principe a été, pour la théorie cinétique, une source de difficultés importantes, qui obligent aujourd'hui à mettre des limites à sa validité.

Considérons un gaz à l'état d'équilibre thermique et

pouvant contenir des molécules d'espèces variées. L'état d'une de ces molécules dépend d'un certain nombre de paramètres indépendants, d'autant plus nombreux que sa structure et ses mouvements internes sont plus compliqués. Son énergie E est une fonction de ces paramètres et peut toujours se décomposer en une somme de deux termes

$$E = L + V$$

représentant respectivement l'énergie cinétique totale et l'énergie potentielle totale. L'énergie potentielle à un moment donné dépend uniquement de la structure interne et de la position de la molécule dans le champ de force extérieur : c'est donc une fonction des seules « coordonnées de position » $x_1, x_2, x_3 \ldots$. Par exemple, si la molécule est assimilable à un point matériel, son énergie potentielle interne sera nulle, et V se réduira à l'énergie qui provient du champ extérieur (créé par les autres molécules, par la pesanteur, etc.). L'énergie potentielle totale ne dépendra donc que des trois coordonnées x, y, z de la molécule.

L'énergie cinétique dépend, en outre, des vitesses ou dérivées $x'_1, x'_2 \ldots$ des coordonnées de position par rapport au temps. On peut modifier son expression algébrique en remplaçant $x'_1\ x'_2, \ldots$ par des combinaisons linéaires convenablement choisies de ces dérivées, et on démontre en mécanique que l'on peut toujours faire ce choix de manière à ramener 2L à la forme[1]

$$2L = a_1 \xi_1^2 + a_2 \xi_2^2 + \ldots$$

en désignant par $\xi_1, \xi_2, \ldots$ les nouvelles « coordonnées de vitesse » et par $a_1, a_2, \ldots$ des coefficients qui peuvent encore dépendre des coordonnées de position $x_1, x_2, \ldots$.

1. C'est là au fond la propriété bien connue des formes quadratiques de pouvoir se décomposer en une somme de carrés.

Les « coordonnées de vitesse » ainsi choisies ont reçu le nom de *momentoïdes*.

Si, en particulier, on désigne par u, v, w les composantes de vitesse du centre de gravité de la molécule, on pourra toujours mettre à part, dans son énergie cinétique, la portion appelée énergie de translation, c'est-à-dire

$$\frac{1}{2}m(u^2 + v^2 + w^2),$$

de sorte que l'on peut toujours choisir pour trois des momentoïdes attachés à la molécule, par exemple pour les trois premiers, les trois variables u, v, w et poser

$$2L = m(u^2 + v^2 + w^2) + a_4\xi_4^2 + \ldots. \tag{45}$$

Cherchons maintenant à évaluer le nombre par cm^3 des molécules de l'espèce considérée dont les coordonnées de position soient comprises entre les limites x_1 et $x_1 + dx_1$, x_2 et $x_2 + dx_2$, ... et dont, en même temps, les momentoïdes soient compris entre les limites ξ_1 et $\xi_1 + d\xi_1$, ξ_2 et $\xi_2 + d\xi_2$, etc. Maxwell et Boltzmann ont montré que, si l'on se donne le nombre total n des molécules en question par cm^3, ainsi que leur énergie totale U, le problème n'est susceptible statistiquement que d'une seule solution, pourvu que certaines hypothèses très générales, telles que celle du « chaos moléculaire » (voir page 7), soient réalisées.

Pour énoncer simplement cette solution, nous remarquerons que le nombre cherché est évidemment de la forme

$$dn = nf(x_1, x_2, \ldots \xi_1, \xi_2, \ldots)\, dx_1 dx_2 \ldots d\xi_1 d\xi_2 \ldots \tag{46}$$

en désignant par $f(x_1, x_2, \ldots \xi_1, \xi_2, \ldots)$ une fonction inconnue que l'on se propose de déterminer. Pour abréger, nous écrirons symboliquement

$$dn = nf dx d\xi.$$

Nous pouvons alors donner immédiatement le résultat[1] qui est contenu dans l'égalité suivante

$$f(x_1, x_2, \ldots \xi_1, \xi_2, \ldots) = \mathrm{A}e^{-2h\mathrm{E}} = \mathrm{A}e^{-2h(\mathrm{L}+\mathrm{V})}, \qquad (47)$$

où A et h désignent des constantes, la seconde étant en outre la même pour toutes les espèces de molécules qui constituent le gaz. Ces constantes se déterminent en écrivant que la densité moléculaire totale est n et que l'énergie totale est U, ce qui conduit aux équations auxiliaires

$$\int f dx d\xi = 1 \qquad (48)$$

$$\Sigma \int n\mathrm{E} f dx d\xi = \mathrm{U}.$$

La première somme ne s'étend qu'aux molécules de l'espèce considérée, et détermine, pour elles, la constante A. Il y aura une équation de ce type pour chaque espèce de molécules. La seconde somme doit être étendue à toutes les espèces de molécules du gaz, et elle détermine la constante h; elle ne donne lieu qu'à une seule équation. Dans les deux cas, les intégrations doivent, bien évidemment, s'étendre à tout le champ des variations possibles des x et des ξ.

Les applications que nous allons faire de la loi générale de distribution de l'énergie exprimée par la formule (47) éclairciront son caractère, un peu abstrait par suite de sa généralité même.

24. **Equipartition de l'énergie cinétique.** — Si l'on met à part, dans l'expression de l'énergie cinétique, les termes qui correspondent à l'énergie de translation (for-

1. On trouvera au chapitre suivant § 31 le principe de la démonstration.

mule 45), l'équation générale (47) prend la forme

$$f = \mathrm{H}e^{-hm(u^2+v^2+w^2)}$$

dans laquelle H ne dépend plus de u, v, w. On retrouve la loi de distribution des vitesses de translation due à Maxwell (formule 3). Cette loi se trouve ainsi démontrée pour des molécules de structure quelconque, mélangées à d'autres espèces de molécules, placées dans un champ de force conservatif arbitraire. Elle suppose seulement le gaz en équilibre mécanique et thermique.

La constante h est, comme on l'a vu au chapitre I (formule 18), inversement proportionnelle à la température absolue du gaz.

Portons maintenant notre attention sur la portion de l'énergie cinétique d'une molécule qui provient d'un momentoïde quelconque ξ_i, soit $\frac{a_i\xi_i^2}{2}$. La valeur moyenne de cette énergie, calculée pour toutes les molécules de l'espèce considérée contenues dans un centimètre cube, est

$$\overline{\frac{a_i\xi_i^2}{2}} = \frac{1}{n}\int \frac{a_i\xi_i^2}{2}dn. \qquad (49)$$

Isolons, dans l'expression de l'énergie E de la molécule, le terme qui contient le momentoïde ξ_i, en posant

$$\mathrm{E} = \frac{a_i\xi_i^2}{2} + \mathrm{E}_1.$$

Divisons de plus le second membre de (49) par l'expression $\int f\,dx\,d\xi$ qui, d'après (48), est égale à l'unité. Nous obtiendrons

$$\overline{\frac{a_i\xi_i^2}{2}} = \frac{\int \frac{a_i\xi_i^2}{2}e^{-ha_i\xi_i^2-2h\mathrm{E}_1}dx\,d\xi}{\int e^{-ha_i\xi_i^2-2h\mathrm{E}_1}dx\,d\xi}.$$

Les deux termes du second membre peuvent, l'un et l'autre, être regardés comme des produits de deux intégrales, dont l'une porte sur la variable ξ_i et la seconde sur toutes les autres variables. Ce second facteur se trouve être le même au numérateur et au dénominateur, de sorte que l'égalité se réduit à

$$\frac{\overline{a_i\xi_i^2}}{2}=\frac{\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{a_i\xi_i^2}{2}e^{-ha_i\xi_i^2}d\xi_i}{\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-ha_i\xi_i^2}d\xi_i}.$$

Le calcul s'achève en utilisant des formules mathématiques classiques (Note I à la fin du volume), et on trouve finalement

$$\frac{\overline{a_i\xi_i^2}}{2}=\frac{1}{4h}.$$

Ainsi l'énergie cinétique moyenne attachée à l'un quelconque des momentoïdes de la molécule a la valeur invariable $\frac{1}{4h}$, indépendante de l'espèce de molécule choisie, et fonction de la température seule. Ou encore : *il y a équipartition de l'énergie entre les divers momentoïdes appartenant à toutes les molécules.*

Tel est l'énoncé général du principe d'équipartition de l'énergie cinétique, dont la loi de distribution de Maxwell se présente comme un cas particulier.

25. **Application aux chaleurs spécifiques des gaz à molécules polyatomiques.** — L'image la plus simple que l'on puisse se faire de la molécule d'un gaz parfait diatomique est celle d'un système de deux sphères homogènes et élastiques reliées rigidement l'une à l'autre. Ce système étant de révolution autour de la ligne des centres des deux sphères, les chocs ne modifieront pas les rotations autour de cette ligne, mais toutes les autres rotations

subiront des changements par suite des chocs. Il faudra donc, en plus des trois composantes de la vitesse de translation, introduire deux nouveaux paramètres pour calculer l'énergie cinétique totale (ou plutôt la partie de cette énergie qui est susceptible de se modifier par les chocs) : on prendra par exemple les projections de la vitesse de rotation sur deux axes perpendiculaires à la ligne des centres. Ainsi le nombre total des momentoïdes sera 5, et, en vertu du principe d'équipartition, l'énergie cinétique de rotation sera, en moyenne, les $\frac{2}{3}$ de l'énergie de translation. Nous retrouvons le résultat expérimental signalé plus haut (p. 57) pour plusieurs gaz diatomiques.

Pour un gaz à molécules rigides sans axe de révolution, le nombre des momentoïdes sera évidemment plus élevé d'une unité. Le rapport des énergies de rotation et de translation sera 1, cas également signalé plus haut pour certains gaz triatomiques.

Enfin, si les molécules ne sont plus rigides, les nouveaux degrés de liberté qui apparaissent se traduisent chacun par l'existence d'un nouveau momentoïde : l'énergie intramoléculaire, par suite de l'équipartition, tend à s'accroître de plus en plus aux dépens de l'énergie cinétique de translation. Le rapport des deux chaleurs spécifiques diminue et tend vers l'unité.

On retrouve ainsi l'ensemble des résultats énoncés à la fin du paragraphe 22, et dont la théorie élémentaire ne réussissait pas à rendre compte. Nous verrons au chapitre VI qu'il subsiste cependant certaines difficultés, qui imposent des modifications à la théorie : les plus importantes proviennent de la variation des chaleurs spécifiques avec la température.

26. **Distribution des densités. Formule du nivellement barométrique.** — Donnons encore une application intéressante de la loi générale de distribution exprimée par

la formule (47). Supposons le gaz placé dans le champ de la pesanteur (au lieu de négliger cette dernière, comme nous l'avons toujours fait implicitement jusqu'ici). L'énergie potentielle d'une molécule sera, à une constante près,

$$V = mgz,$$

en désignant par g l'accélération de la pesanteur et par z l'ordonnée de la molécule comptée sur un axe vertical dirigé vers le haut. Le nombre des molécules par centimètre cube dont l'ordonnée sera comprise entre z et $z + dz$ sera alors

$$dn = ke^{-2hmgz}dz,$$

en désignant par k une expression qui ne dépend plus de la coordonnée z. La densité moléculaire à l'altitude z, et par suite aussi la pression p, est donc de la forme

$$p = p_0 e^{-2hmg(z-z_0)} \qquad (50)$$

en désignant par p_0 la pression à l'altitude z_0.

On retrouve ainsi la formule dite « du nivellement barométrique » dans un gaz à température uniforme, et si l'on remplace h par sa valeur connue (18), la formule prend la forme classique

$$p = p_0 e^{-\frac{Mg(z-z_0)}{RT}}$$

où M désigne la masse moléculaire du gaz.

L'intérêt du mode de démonstration employé est de montrer que la formule est valable même pour un gaz faisant partie d'un mélange. Chacun des gaz se répartit en hauteur sous l'action de la pesanteur comme s'il était seul, la loi de répartition étant à variation d'autant plus rapide que la masse moléculaire est plus élevée.

Chapitre V

THERMODYNAMIQUE ET MÉCANIQUE STATISTIQUE. — ENTROPIE ET PROBABILITÉ.

27. **Premier principe de la thermodynamique.** — La chaleur n'existe pas en tant que variété distincte de l'énergie dans la théorie cinétique des gaz. Communiquer de la chaleur à un gaz, c'est simplement accroître l'énergie cinétique et potentielle de ses molécules. Énoncer le principe de la conservation de l'énergie, c'est énoncer le théorème purement mécanique des forces vives. L'égalité classique

$$dQ = dU + pdV \qquad (51)$$

qui exprime algébriquement le principe, et qui relie la quantité de chaleur élémentaire dQ communiquée à une molécule-gramme du gaz et évaluée en unités mécaniques, à l'accroissement d'énergie interne dU et au travail extérieur $p\,dV$, s'interprète sans difficulté : elle rappelle que l'énergie mécanique totale dépensée pour modifier le gaz a été employée 1° à accroître l'énergie moléculaire sous la forme cinétique ou potentielle, 2° à vaincre le travail des résistances extérieures qui agissent à la surface.

Il résulte du chapitre précédent (formule 43) que, sous volume constant, on peut écrire

$$dQ = dU = C_v dT$$

et que, par conséquent, l'énergie interne

$$U = \int C_v dT = \frac{3R}{2}\int (1 + a)dT$$

est fonction de la température seule (loi de Joule). Dans le cas d'un gaz parfait monoatomique, on a simplement (formule 40)

$$U = \frac{3R'}{2}T = C_v T \qquad (52)$$

et l'énergie interne est proportionnelle à la température absolue.

Il est intéressant de montrer, par quelques exemples, l'aspect que prend, au point de vue moléculaire, la transformation du travail mécanique en chaleur. Le frottement mutuel de deux corps a pour effet de créer des différences d'énergie cinétique entre les molécules voisines des deux corps : ces différences tendent à s'égaliser par suite des chocs moléculaires, et, par une transmission progressive aux molécules plus lointaines, se répartissent peu à peu dans toute la masse. A ce moment l'énergie cinétique sensible est devenue de l'énergie cinétique moléculaire : le travail est devenu de la chaleur. De même, quand on verse un liquide dans un vase, le travail de la pesanteur communique d'abord à des parties importantes du liquide des mouvements sensibles auxquels correspond une énergie cinétique notable. Peu à peu, les mouvements deviennent petits et irréguliers : les chocs moléculaires font leur œuvre et répartissent parmi les molécules individuelles l'énergie cinétique disponible. Le travail de la pesanteur s'est converti en chaleur.

28. **Second principe de la thermodynamique. Entropie d'un gaz parfait.** — La théorie moléculaire du principe de Carnot est beaucoup moins simple. Elle a donné lieu à des difficultés que nous allons exposer, et dont l'éclaircissement a ouvert la voie à une interprétation nouvelle du second principe.

Examinons d'abord le cas d'un gaz parfait monoatomique dont la molécule-gramme est soumise à une

transformation réversible infiniment petite. L'équation (51) qui exprime la conservation de l'énergie pendant cette transformation peut, à cause de la formule (14) des gaz parfaits, prendre la forme

$$dQ = C_v dT + Rpd\left(\frac{T}{p}\right)\cdot$$

Cette expression, qui dépend des deux variables T et p et de leurs différentielles, n'est pas, en général, une différentielle totale exacte. Elle le devient au contraire si l'on divise les deux membres par T. On a en effet

$$dS = \frac{dQ}{T} = C_v \frac{dT}{T} + R\left(\frac{dT}{T} - \frac{dp}{p}\right)$$

ou, a cause de (41),

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - R\frac{dp}{p}.$$

On voit que dS est la différentielle totale de la fonction

$$S = \int \frac{C_p}{T} dT - R \log p.$$

Si l'on prend comme variables indépendantes T et V, on trouve de même

$$S = \int \frac{C_v}{T} dT + R \log V.$$

La fonction S s'appelle l'entropie du gaz et les expressions précédentes ne la définissent qu'à une constante additive près. Dans le cas d'un gaz parfait monoatomique, la chaleur moléculaire sous volume constant est une constante définie par la formule (40) : pour un tel gaz, on aura, à une constante additive près

$$S = C_v \log T + R \log V = R \log (T^{\frac{3}{2}} V). \qquad (53)$$

Cette formule, jointe à la formule (52), résume toute la thermodynamique des gaz parfaits mono-atomiques, dans le cas des modifications réversibles.

29. **Phénomènes irréversibles.** — Si l'on tente d'expliquer par la mécanique moléculaire un phénomène irréversible, tel que la diffusion de deux gaz l'un dans l'autre ou la création de chaleur par frottement, on se heurte dès l'abord à une grave difficulté. Les mouvements moléculaires sont supposés soumis aux lois de la mécanique classique, et par suite essentiellement réversibles. Si, à un moment donné, on imagine que les vitesses de toutes les molécules soient exactement renversées, le gaz repassera rigoureusement par la série de ses états antérieurs. En particulier, si l'on a affaire à un mélange provenant de la diffusion mutuelle de deux gaz distincts, ces deux gaz se sépareront à nouveau. Or, l'expérience montre l'impossibilité d'une pareille séparation spontanée, qui serait en opposition avec le principe de Carnot, mais parfaitement compatible avec les lois de la mécanique. Ainsi la théorie moléculaire des gaz semble devoir être impuissante à rendre compte des phénomènes irréversibles : bien plus, ces phénomènes, qui apparaissent à un degré plus ou moins marqué dans toutes les transformations pratiques d'énergie, paraissent contredire d'avance toute tentative d'explication mécanique.

Maxwell, frappé de cette difficulté, a fait à ce sujet d'ingénieuses remarques, qui contiennent en germe la solution du problème. Le principe de Carnot a été établi par des observations « macroscopiques », c'est-à-dire portant sur des objets de dimensions sensibles et contenant un très grand nombre de molécules : les grandeurs qui interviennent en thermodynamique (la température et la pression d'un gaz par exemple) ne définissent qu'un état moyen de toutes les molécules contenues dans un volume fini donné. Il n'est nullement démontré que le principe

reste valable pour les phénomènes « microscopiques », c'est-à-dire étudiés à l'échelle moléculaire. On peut même imaginer bien des mécanismes moléculaires qui permettraient de réaliser des expériences en contradiction avec lui.

Supposons, par exemple, qu'un mélange de deux gaz à température uniforme soit réparti dans deux récipients A et B séparés par une cloison, et qu'un personnage petit et agile soit capable, sans travail appréciable, d'ouvrir et de fermer, dans un temps extrêmement court, un petit trou pratiqué dans cette cloison. Ce « démon » pourra, par une manœuvre convenable, laisser passer de B en A les molécules du premier gaz qui se dirigent vers l'ouverture, et de A en B celles du second gaz. Il réalisera ainsi la séparation des deux gaz, en contradiction avec le principe de Carnot. Le même « démon », opérant sur un gaz unique, pourrait rassembler, par un mécanisme du même genre, les molécules les plus rapides dans le récipient A, les plus lentes dans le récipient B : il aurait créé dans le gaz des inégalités de température sans aucun travail extérieur, violant encore une fois le second principe. Or, ce que le démon peut réaliser par des opérations purement mécaniques, une suite de rencontres heureuses entre les molécules pourrait aussi le produire sans intervention étrangère. C'est là une conception inévitable, et d'après laquelle le principe de Carnot ne saurait s'appliquer aux transformations d'un gaz, lorsqu'on les suit jusqu'aux détails moléculaires.

Comme nous le verrons plus loin, l'étude expérimentale du mouvement brownien et de certains autres phénomènes a confirmé cette manière de voir : il paraît acquis que le principe de Carnot cesse d'être valable lorsque les phénomènes sont étudiés à une échelle assez voisine de l'échelle moléculaire. Reste à mettre en lumière la raison pour laquelle le principe n'a jamais été

trouvé en défaut dans l'étude des phénomènes macroscopiques ou phénomènes de moyenne.

30. **Entropie et probabilité.** — C'est à Boltzmann que revient le mérite d'avoir éclairci ce point. Dans l'étude thermodynamique d'un gaz, l'état du gaz dépend d'un petit nombre de paramètres, tels que la température et la pression, et l'on cherche simplement les relations qui précisent cette dépendance. Dans l'étude cinétique, il faut, pour définir l'état d'un gaz, un très grand nombre de paramètres indépendants (coordonnées et composantes de vitesse des molécules, etc.), et, pour obtenir des relations pratiquement vérifiables, on cherche les valeurs moyennes de certaines grandeurs, étendues à un très grand nombre de molécules. Comme la connaissance exacte des mouvements de chaque molécule nous est inaccessible, il est nécessaire de recourir aux méthodes du calcul des probabilités et de faire une mécanique statistique. Il est clair, en particulier, qu'un seul et même état du gaz, parfaitement déterminé au point de vue thermodynamique, peut être réalisé par des combinaisons très nombreuses et très variées des paramètres moléculaires, ou encore, suivant une expression de Gibbs et de Boltzmann, qu'à un même état macroscopique peuvent correspondre un très grand nombre de *complexions* différentes pour les paramètres moléculaires. Nous considérerons un état du gaz comme d'autant plus probable qu'il peut être réalisé par un plus grand nombre de complexions, et nous prendrons ce nombre W de complexions comme mesure de sa probabilité[1].

---

1. Cette définition diffère un peu de celle que l'on adopte d'habitude en mathématiques : au lieu de définir la probabilité par le rapport du nombre des cas favorables au nombre total des cas possibles, nous la mesurons simplement par le nombre des cas favorables.

Il est assez naturel d'admettre qu'un gaz, placé initialement dans un état quelconque, évoluera, si le chaos moléculaire se maintient, vers les états qui correspondent au plus grand nombre de complexions possible, c'est-à-dire vers les états les plus probables : il évoluera dans un sens tel que W tende vers un maximum. Ce principe d'évolution, — d'irréversibilité par conséquent, — qui était inconcevable au regard de la mécanique ordinaire, devient possible en mécanique statistique.

Il convient dès lors de rapprocher le principe d'évolution vers les états les plus probables du principe de Carnot, d'après lequel l'entropie du gaz tend, elle aussi, à évoluer constamment vers des valeurs de plus en plus élevées. Pour confondre ces deux principes en un seul, il suffit d'admettre que l'entropie S est une fonction croissante de la probabilité W

$$S = f(W). \qquad (54)$$

La forme de cette fonction est déterminée, sitôt que l'on admet, en conformité avec la thermodynamique classique, que, pour deux gaz indépendants, l'entropie totale égale la somme des entropies partielles

$$S = S_1 + S_2. \qquad (55)$$

Car si l'on désigne par W_1 et W_2 les probabilités des états des deux gaz, leur indépendance se traduit, pour le système des deux gaz, par l'égalité connue

$$W = W_1 W_2,$$

de sorte que l'égalité (54) prend, pour le système, la forme

$$f(W_1 W_2) = f(W_1) + f(W_2).$$

Cette équation fonctionnelle se résout sans peine par

une double dérivation par rapport à W_1 et W_2. On trouve ainsi l'équation

$$f'(W_1W_2) + W_1W_2f''(W_1W_2) = 0$$

ou

$$f'(W) + Wf''(W) = 0,$$

dont la solution est évidemment, à une constante additive près, de la forme

$$S = k \log W. \qquad (56)$$

Cette importante relation, établie d'abord par Boltzmann pour un gaz, est considérée aujourd'hui comme générale. Elle relie très simplement l'entropie d'un système au logarithme de sa probabilité : ces deux fonctions ne diffèrent que par la constante universelle k, dont nous apprendrons à connaître la signification. On voit que, grâce à ce résultat, le second principe de la thermodynamique est devenu une vérité statistique, applicable seulement aux systèmes qui dépendent d'un très grand nombre de paramètres moléculaires, et qu'il ne faut le considérer comme valable que dans les limites mêmes que lui impose le calcul des probabilités. Il est extrêmement probable que deux gaz mélangés par diffusion ne se sépareront plus spontanément, cela n'est pas rigoureusement certain. Les chances que présente cette séparation sont seulement si faibles qu'on doit les regarder comme *pratiquement* inexistantes.

31. **La fonction H de Boltzmann.** — La conclusion générale à laquelle nous venons de parvenir n'a pas été atteinte d'un seul coup. Boltzmann y a été conduit et a pu la justifier par l'examen détaillé des propriétés cinétiques d'un gaz, que nous supposerons, pour simplifier, parfait et monoatomique.

Dans ce cas, il est possible, non seulement de calculer complètement la probabilité W définie comme nombre

des complexions, mais d'étudier sa variation avec le temps et de montrer qu'elle augmente constamment par suite des chocs moléculaires. On ne se contente plus d'admettre que l'évolution a lieu vers les probabilités croissantes, on le démontre. On démontre ensuite qu'à l'état stationnaire, la loi de distribution des vitesses est nécessairement celle de Maxwell. On vérifie enfin que la fonction de la probabilité définie par l'équation (56) coïncide bien avec l'entropie thermodynamique lorsque l'état stationnaire est atteint, et cela sans faire appel à la propriété additive de l'entropie exprimée par l'équation (55). En un mot l'équation fondamentale (56) peut être établie avec un minimum d'hypothèses dans le cas des gaz parfaits, et apparaît alors dans les autres cas comme une généralisation des plus plausibles.

Pour le voir, représentons comme au Chapitre I par des « points de vitesses » les vitesses des n molécules contenues dans un cm³ du gaz. La loi de répartition de ces vitesses sera définie par l'égalité analogue à (1)

$$dn = F(u, v, w, t)\, du dv dw = F d\tau. \qquad (57)$$

On a mis explicitement en évidence le temps t pour rappeler que la loi de distribution des vitesses peut varier avec le temps, mais on admet pour simplifier (cf. page 7) que la densité moléculaire reste constante et uniforme, et que la loi de distribution des vitesses est identique en tous les points du gaz. La comparaison avec (1) montre que la fonction f du Chapitre I est reliée à la fonction actuelle F par la relation

$$F = nf. \qquad (58)$$

L'espace où sont représentés les points de vitesse est supposé décomposé en éléments égaux $d\tau$ ou ε, dont les dimensions seront regardées comme fixées une fois pour toutes, et que nous considérerons comme assez petits

pour qu'on puisse les regarder comme jouant dans les calculs le rôle de différentielles, et comme assez grands en même temps pour que chacun d'eux contienne un très grand nombre dn de points de vitesse.

Assignons, pour préciser, à ces divers éléments de volume, des numéros d'ordre 1, 2, ... et désignons par dn_1, dn_2, ... les nombres de points qu'ils renferment respectivement. Pour trouver la probabilité de l'état du gaz, nous devons chercher le nombre des manières possibles de distribuer dn_1 points de vitesse dans l'élément 1, dn_2 points dans l'élément 2, etc. Ce nombre de complexions W doit être calculé en tenant compte de la relation de condition

$$n = dn_1 + dn_2 + \dots \qquad (59)$$

et en admettant de plus que tous les éléments de volume ε représentent, pour les points de vitesse, des champs d'égale probabilité, ce qui est une manière d'admettre la permanence du chaos moléculaire.

Supposons que l'une des distributions cherchées ait été réalisée. On en obtient d'autres possibles en permutant entre eux les divers points de vitesse. Mais si l'on permute entre eux les dn_1 points de vitesse contenus dans l'élément 1, les $(dn_1)!$ nouvelles distributions obtenues ne doivent pas être considérées comme distinctes de la première, puisqu'elles correspondent à un même état microscopique du gaz. Il en est de même des $(dn_2)!$ distributions qui correspondent aux permutations des points de vitesse contenus dans l'élément 2, etc. Sont donc seules distinctes, parmi les $n!$ distributions obtenues en permutant tous les points de vitesse de toutes les manières possibles, celles qui ne dérivent pas de l'une des permutations précédentes. Leur nombre est par conséquent

$$W = \frac{n!}{(dn_1)!\,(dn_2)!\dots}.$$

Pour transformer cette expression, nous utiliserons la formule d'approximation de Stirling (voir Note I), en vertu de laquelle, pour toute valeur suffisamment élevée du nombre entier p, on peut écrire

$$\log(p!) = p \log p - p.$$

D'après cette formule, on a, en tenant compte de (59)

$$\log W = -[dn_1 \log(dn_1) + dn_2 \log(dn_2) + \ldots] + B,$$

en désignant par B une constante indépendante de la distribution choisie.

Si maintenant on se reporte à l'équation (57), on voit que le second membre prend la forme d'une intégrale, et on obtient

$$\log W = -\int F \log F d\tau + B',$$

en désignant par B′ une nouvelle constante. Si l'on pose

$$H = -\int F \log F d\tau \tag{60}$$

on peut écrire, à une constante additive près

$$\log W = H. \tag{61}$$

On a ainsi obtenu une expression de la probabilité de l'état du gaz qui ne dépend plus que de la loi de distribution actuelle des vitesses.

Pour voir comment la probabilité varie avec le temps, on est ramené à l'étude de la variation δH de la fonction H. Or,

$$\delta H = -\int \delta F (\log F + 1) d\tau. \tag{62}$$

Le signe de cette variation peut être déterminé grâce à une étude minutieuse de la mécanique des chocs moléculaires. On trouve que, pour un gaz formé de molécules

sphériques élastiques, il est toujours positif (ou nul à la limite), et par conséquent que les fonctions H et W sont toujours croissantes. Ainsi les chocs moléculaires font évoluer le gaz vers les probabilités maxima.

Si l'état stationnaire est atteint, l'expression (62) doit s'annuler, ce qui donne, pour déterminer la fonction F, la condition

$$\int \delta F\,(\log F + 1)\,d\tau = 0. \qquad (63)$$

La variation δF n'est pas arbitraire, puisque la fonction F est soumise aux deux conditions

$$\int F d\tau = n \qquad (64)$$

$$\int \frac{1}{2} m (u^2 + v^2 + w^2) F d\tau = U \qquad (65)$$

qui expriment respectivement que le nombre total n et l'énergie totale U des molécules sont donnés. La variation δF est donc soumise aux relations de condition

$$\int \delta F d\tau = 0 \qquad (66)$$

$$\int (u^2 + v^2 + w^2)\,\delta F d\tau = 0 \qquad (67)$$

qui se déduisent immédiatement des précédentes en prenant la variation par rapport au temps. Si l'on ajoute, suivant une méthode connue, les trois équations (63), (66) et (67), après avoir multiplié les deux dernières par des facteurs indéterminés λ et μ, on obtient l'équation unique

$$\int \delta F\,[\log F + 1 + \lambda + \mu (u^2 + v^2 + w^2)]\,d\tau = 0,$$

dans laquelle la variation δF est maintenant complètement arbitraire.

La condition nécessaire et suffisante pour que cette équation soit vérifiée est dès lors

$$\log F + 1 + \lambda + \mu(u^2 + v^2 + w^2) = 0,$$

d'où l'on déduit aisément

$$F = Ae^{-b(u^2+v^2+w^2)}$$

en désignant par A et b deux constantes. Nous retrouvons donc comme condition de l'état permanent la loi de distribution des vitesses de Maxwell, qui se trouve ainsi démontrée. Le rapprochement avec (58) et avec les formules du Chapitre I montre que l'on peut écrire aussi

$$F = nae^{-hm(u^2+v^2+w^2)} = nae^{-hmc^2}. \qquad (68)$$

La même méthode de raisonnement est applicable à un gaz quelconque. Il suffit d'introduire en plus des composantes u, v, w de la vitesse de translation c de la molécule, l'ensemble de tous les autres paramètres qui définissent son état (cf. page 59), et de remplacer dans l'équation (65) l'énergie cinétique de translation de la molécule par son énergie totale E. On retrouve ainsi la loi générale de distribution (47) et le principe d'équipartition étudiés au Chapitre IV, dont la démonstration peut donc être regardée comme acquise.

Calculons enfin, dans l'état stationnaire, et pour un gaz parfait monoatomique, la fonction H de Boltzmann, qui est définie par l'équation (60) et reliée à la probabilité W par la relation (61). A cause de (68) on a évidemment

$$H = -\log(na)\int F d\tau + hm\int c^2 F d\tau$$

ou, en tenant compte de (64) et se rappelant la définition (7) de la vitesse quadratique moyenne C

$$H = -n\log(na) + hmnC^2 = -n\left[\log(na) - \frac{3}{2}\right].$$

Enfin, d'après la valeur (2) de a et l'expression de n en fonction du volume moléculaire V,

$$n = \frac{N}{V},$$

on trouve

$$H = \frac{N}{V} \log(T^{\frac{3}{2}} V) + \frac{D}{V}$$

en désignant par D une constante.

Si l'on rapporte le résultat, non pas à l'unité de volume du gaz, mais au volume moléculaire V, il faut multiplier l'expression précédente par V, et on obtient, en négligeant une constante additive,

$$H = N \log(T^{\frac{3}{2}} V) ;$$

N désigne comme d'habitude la constante d'Avogadro. Le rapprochement de ce résultat et de l'équation (53) montre que la fonction H de Boltzmann ne diffère de l'entropie S du gaz que par un facteur constant. On a en effet

$$S = \frac{R}{N} H = kH = k \log W \qquad (69)$$

en désignant par k la constante d'Avogadro rapportée à une molécule (p. 19). Ainsi se trouve établie la signification de la constante k de la relation (56), constante appelée souvent « constante de Boltzmann ».

Nous terminerons par une remarque importante. La relation (69) a été obtenue en supprimant certaines constantes additives qui peuvent figurer dans l'une des équations intermédiaires. On peut faire l'*hypothèse* que ces constantes additives disparaissent du résultat final : l'en-

tropie serait alors définie *en valeur absolue* par la relation (69). Cette hypothèse, qui ne contredit en rien les principes de la thermodynamique, ne fait que les préciser. Elle a été faite, en premier lieu, sous une forme différente, par Nernst, et l'a conduit à des résultats essentiels dans l'étude des équilibres physico-chimiques. Nous ne saurions y insister ici, afin de ne pas sortir du cadre des théories moléculaires.

Chapitre VI

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES SOLIDES. THÉORIE DES QUANTA.

32. **Retour sur les chaleurs spécifiques des gaz. Difficultés de la théorie.** — Le théorème de l'équipartition de l'énergie cinétique explique en première approximation les valeurs numériques obtenues pour les chaleurs spécifiques des gaz. Nous l'avons vu au chapitre IV, en étudiant le cas des gaz à molécules élastiques rigides monoatomiques ou polyatomiques.

Pour tous ces gaz, la chaleur spécifique moléculaire sous volume constant C_v est un multiple *entier* de la même quantité élémentaire $\frac{R}{2}$ (1 calorie-gramme environ), au moins égal à 3. Elle doit donc être indépendante de la température, ce qui est assez bien vérifié au voisinage de la température ordinaire pour un grand nombre de gaz, et dans toute l'échelle des températures pour les gaz monoatomiques.

Mais si l'on élève fortement la température, la chaleur moléculaire des gaz polyatomiques présente un accroissement très notable, comme en témoignent les tableaux numériques du chapitre XI (tableau V).

Pour chercher à expliquer ces variations, on peut supposer que l'élévation de température a pour effet de faire apparaître dans la molécule de nouveaux degrés de liberté, et par suite de nouveaux momentoïdes. Comme chacun d'eux doit posséder, en moyenne, par molécule-gramme, l'énergie cinétique $\frac{RT}{2}$, il en résultera un accrois-

sement correspondant $\frac{R}{2}$ de la chaleur moléculaire sous volume constant. De plus, nous n'avons tenu aucun compte jusqu'ici des vibrations des atomes dans la molécule, c'est-à-dire de l'énergie potentielle intramoléculaire. Nous allons voir bientôt (§ 33) que cette énergie introduit encore dans la chaleur spécifique un certain nombre de termes tous égaux à $\frac{R}{2}$. Il est donc facile de comprendre que la chaleur spécifique moléculaire de certains gaz à molécules complexes puisse, à température élevée, prendre elle-même des valeurs élevées (voir par exemple les nombres cités à la fin du volume pour le gaz carbonique, etc.)

Remarquons que si les nouveaux degrés de liberté apparaissaient dans toutes les molécules à la même température, la chaleur moléculaire présenterait, d'après ce qui précède, une discontinuité à cette température. Si au contraire leur apparition n'a pas lieu simultanément dans toutes les molécules, mais subit des fluctuations dues aux hasards des chocs moléculaires, la chaleur spécifique croîtra progressivement, comme le montre l'expérience. Ainsi, les accroissements très notables et continus des chaleurs spécifiques des gaz non monoatomiques aux températures élevées ne sont pas inconciliables avec le théorème d'équipartition.

Il n'en est pas de même des résultats obtenus aux basses températures. Les mesures faites par Nernst et ses élèves (Ch. XI, Tableau V), ont montré que pour l'hydrogène et l'oxygène aux basses températures, la chaleur moléculaire sous volume constant prend une valeur inférieure à $\frac{5R}{2}$ (5 calories), et tend à la limite vers le nombre $\frac{3R}{2}$ (3 calories), valable pour les gaz monoato-

miques. Tout se passe comme si les degrés de liberté de rotation disparaissaient peu à peu devant ceux de translation, comme si les molécules se comportaient de plus en plus comme des sphères homogènes élastiques. Ce fait paraît difficilement conciliable avec le théorème d'équipartition. Nous allons voir apparaître une difficulté du même genre en étudiant les chaleurs spécifiques des corps solides.

33. **Chaleurs spécifiques des solides. Loi de Dulong et Petit.** — La loi générale de répartition de l'énergie représentée par la formule (47) se déduit, comme on l'a vu, de la relation de Boltzmann (56). Si celle-ci, comme cela est vraisemblable, doit être considérée comme générale et comme applicable à tous les états de la matière, la loi de répartition (47) devra s'appliquer elle-même à tous les systèmes matériels, en particulier aux corps solides.

Considérons les molécules d'un solide comme des sphères élastiques (molécules monoatomiques), maintenues dans des positions d'équilibre moyen par l'action des molécules voisines, mais susceptibles d'effectuer de petites vibrations de fréquence ν autour de ces positions d'équilibre. L'énergie cinétique d'une molécule aura la même expression

$$L = \frac{1}{2} m (u^2 + v^2 + w^2)$$

que celle d'une molécule d'un gaz monoatomique. L'énergie potentielle V, comptée à partir de la position d'équilibre, est une fonction des coordonnées x, y, z du centre de gravité de la molécule que l'on peut mettre, en première approximation, sous la forme

$$V = ax^2 + by^2 + cz^2.$$ [1]

1. Dans le développement de V en série, les termes du premier degré disparaissent parce que V est minimum dans la posi-

L'énergie totale E ou L + V se compose donc d'une somme de 6 termes, qui ont tous la même forme algébrique, et qui dépendent respectivement des trois coordonnées de position x, y, z et des trois momentoïdes u, v, w.

Le calcul fait page 62 pour évaluer l'énergie cinétique moyenne correspondant à un momentoïde s'applique ici sans modification aux 3 termes de l'énergie cinétique et aux 3 termes de l'énergie potentielle. Chacun d'eux a la même valeur moyenne $\frac{1}{4h} = \frac{kT}{2}$ déjà obtenue antérieurement. Les coordonnées de position contribuent donc chacune à l'énergie interne pour une part égale à celle qui provient de chaque momentoïde; de sorte que l'énergie totale de la molécule est en moyenne *double* de celle d'une molécule d'un gaz monoatomique. L'énergie interne d'un corps solide du type étudié, rapportée à une molécule-gramme, est donc donnée par la formule

$$U = 3RT \tag{70}$$

qui remplace la formule (52), et la chaleur spécifique moléculaire sous volume constant devient

$$C_v = 3R. \tag{71}$$

La chaleur moléculaire sous pression constante est à peine plus grande que la précédente, puisque le corps est solide et par suite peu dilatable. Elle se confond d'autre part par hypothèse avec la chaleur atomique, puisque les molécules sont supposées monoatomiques. On voit donc que la chaleur atomique du corps solide étudié doit avoir, quand on la mesure comme d'habitude sous pression constante, une valeur invariable voisine de 6 calories

---

tion d'équilibre, les termes de degré supérieur disparaissent parce que les vibrations sont supposées très petites.

($3R = 5{,}96$). C'est la célèbre *loi de Dulong et Petit*, obtenue initialement par voie empirique, et qui reçoit ainsi sa justification théorique. Elle permet de penser que tous les corps simples solides se comportent au point de vue calorifique comme s'ils étaient formés de molécules monoatomiques.

34. **Les chaleurs spécifiques aux basses températures et la théorie des quanta.** — La théorie précédente exigerait, comme pour les gaz, que la chaleur spécifique d'un solide fût indépendante de la température. En fait, on constate d'abord des accroissements aux températures élevées : on peut tenter de les expliquer comme pour les gaz (§ 32) par l'apparition progressive de nouveaux paramètres indépendants dans la molécule, et, par suite, de nouveaux termes égaux à $\frac{RT}{2}$ dans l'énergie moléculaire moyenne.

Ces explications ne sont pas valables pour les variations observées aux basses températures : si on peut concevoir que la chaleur atomique puisse dépasser 6, on ne peut concevoir qu'elle devienne inférieure à cette limite, puisque le nombre des paramètres attachés à une molécule vibrante ne peut descendre au-dessous de ce chiffre. Déjà les mesures anciennes donnaient, pour certains éléments à la température ordinaire (silicium, carbone, ...) des chaleurs atomiques inférieures à 6. Les mesures récentes, dues principalement à Nernst et à ses élèves, et conduites jusqu'à la température de l'hydrogène liquide, ont montré que, pour tous les solides, les chaleurs spécifiques *tendent vers zéro* quand la température se rapproche du zéro absolu. Les exemples numériques, sont donnés au Chapitre XI (Tableau VI, p. 162).

On en conclut que le théorème d'équipartition ne saurait être conservé sans modifications aux basses températures, et qu'un changement profond est nécessaire dans

nos conceptions relatives à la distribution de l'énergie entre les molécules d'un solide. Le sens du changement nécessaire a été indiqué par Einstein, qui a utilisé à cet effet une notion nouvelle introduite par Planck dans l'étude du rayonnement, celle de l'élément d'énergie ou *quantum*.

Planck a montré que, pour retrouver par la théorie la forme expérimentale de la courbe de répartition de l'énergie dans le spectre d'un corps noir (rayonnement thermique en équilibre), il était nécessaire d'admettre que l'énergie rayonnante émise par un vibrateur atomique linéaire de fréquence ν était formée d'éléments ou grains discontinus de grandeur $\varepsilon = h\nu$, h désignant une constante universelle ($6{,}6 \cdot 10^{-27}$ C. G. S.)[1]. L'énergie rayonnante serait donc de structure atomique, comme la matière elle-même. La mise en œuvre de cette hypothèse entraîne comme conséquence la loi de distribution du rayonnement connue sous le nom de *formule de Planck*, qui se trouve en bon accord avec l'expérience.

Généralisant le principe de Planck, Einstein a fait l'hypothèse que les atomes vibrants des corps solides se comportent, au point de vue des échanges d'énergie, comme les vibrateurs de Planck. D'une manière plus précise, si l'on envisage la composante de la vibration d'un atome parallèle à l'un des axes coordonnés, l'énergie correspondant à cette composante ne peut varier que par bonds discontinus ou quanta multiples de ε, et cela quel que soit le mécanisme de l'échange (chocs, rayonnement, etc.).

Proposons-nous alors de calculer l'énergie moyenne

1. Nous renvoyons pour les détails au livre de M. Blanc sur le Rayonnement, dans la même collection. Remarquons en passant qu'il faut éviter toute confusion entre la constante h de Planck et la constante thermique h dont il a été fait un usage répété à propos de l'équipartition de l'énergie.

correspondant à une pareille vibration linéaire. Les paramètres dont dépend l'état d'une molécule sont, comme ci-dessus, les 3 coordonnées x, y, z de son centre de gravité et les 3 composantes u, v, w, de sa vitesse de translation. D'après la loi générale de répartition (47), le nombre des molécules du solide dont les paramètres sont compris entre les limites x et $x + dx$, ... u et $u + du$, ... est de la forme

$$dn = \mathrm{A}e^{-2h\mathrm{E}}\, dx\, dy\, dz\, du\, dv\, dw.$$

Mettons à part dans l'énergie totale E de la molécule la portion

$$\mathrm{E}_x = \frac{1}{2}mu^2 + ax^2 \qquad (72)$$

qui correspond à la composante de la vibration atomique parallèle à Ox. En intégrant l'expression de dn pour toutes les valeurs possibles des variables y, z, v, w, on obtient le nombre des molécules dont les paramètres x et u sont compris entre x et $x + dx$, u et $u + du$, sous la forme

$$dn_x = \mathrm{A}_x e^{-2h\mathrm{E}_x}\, dx\, du.$$

Pour éviter toute confusion de notation avec la constante h de Planck, exprimons dans l'équation précédente la constante thermique h en fonction de la constante k de Boltzmann, au moyen de la relation connue $\frac{1}{2h} = k\mathrm{T}$, ce qui donne

$$dn_x = \mathrm{A}_x e^{-\frac{\mathrm{E}_x}{k\mathrm{T}}}\, dx\, du. \qquad (73)$$

Transformons cette expression en conservant comme seule variable l'énergie E_x, et en cherchant le nombre de molécules pour lesquelles E_x est compris entre E_x et $\mathrm{E}_x + d\mathrm{E}_x$. Il faut pour cela intégrer l'expression (73) en

faisant varier les variables x et u dans un domaine qui, d'après (72), est défini par la double inégalité

$$E_x < \frac{1}{2}mu^2 + ax^2 < E_x + dE_x.$$

Des formules mathématiques connues (Note I, 3°) montrent que le résultat est de la forme

$$dn_E = Be^{-\frac{E_x}{kT}} dE_x.$$

Si l'on admet maintenant, conformément aux conceptions classiques de la mécanique statistique, que toutes les valeurs de l'énergie E_x sont également possibles pour la vibration linéaire étudiée, on calculera la valeur moyenne de l'énergie E_x par la formule

$$\overline{E_x} = \frac{\int_0^\infty E_x dn_E}{\int_0^\infty dn_E}, \tag{74}$$

et on retrouve ainsi la relation

$$\overline{E_x} = kT$$

que l'on pouvait déduire du théorème général d'équipartition. Pour une molécule capable de vibrer parallèlement aux trois axes, le nombre des paramètres serait 3 fois plus grand, et l'on aurait par suite

$$\overline{E} = 3kT,$$

relation qui, multipliée par la constante d'Avogadro N pour étendre le résultat à un atome-gramme, nous ramène à la formule (70) et à la loi de Dulong et Petit.

Admettons au contraire que l'énergie de la vibration linéaire ne puisse croître que par quanta de grandeur

$\varepsilon = h\nu$. Les intégrales figurant dans (74) se décomposent alors en intégrales partielles, allant de 0 à ε, de ε à 2 ε, . . . Dans la première l'énergie E_x a la valeur 0, dans la seconde la valeur ε, ... On trouve ainsi

$$E_x = \frac{\varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + 2\varepsilon e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}} + \dots}{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}} + \dots} = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}.$$

Pour une molécule capable de vibrer parallèlement aux trois axes, l'énergie moyenne sera évidemment trois fois plus grande, c'est-à-dire égale à

$$\bar{E} = \frac{3\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} = \frac{3h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \qquad (75)$$

Si l'on rapporte le résultat à une molécule-gramme du corps, on trouve pour l'énergie interne du solide

$$U = 3N \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Telle est la formule qui doit remplacer la formule (70). On en déduit pour la chaleur moléculaire (ou chaleur atomique, puisque les molécules sont monoatomiques) sous volume constant l'expression

$$C_v = \frac{dU}{dT} = 3R \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}. \qquad (76)$$

Pour les températures élevées, cette formule se réduit à la forme (71). Elle redonne la loi de Dulong et Petit, qui

apparaît ainsi comme une loi limite, valable seulement si la température est suffisamment élevée : il se trouve que, pour beaucoup de corps simples, la température ordinaire satisfait à cette condition.

Aux basses températures, l'allure de la courbe qui représente l'équation (76) (voir la figure 2) est tout

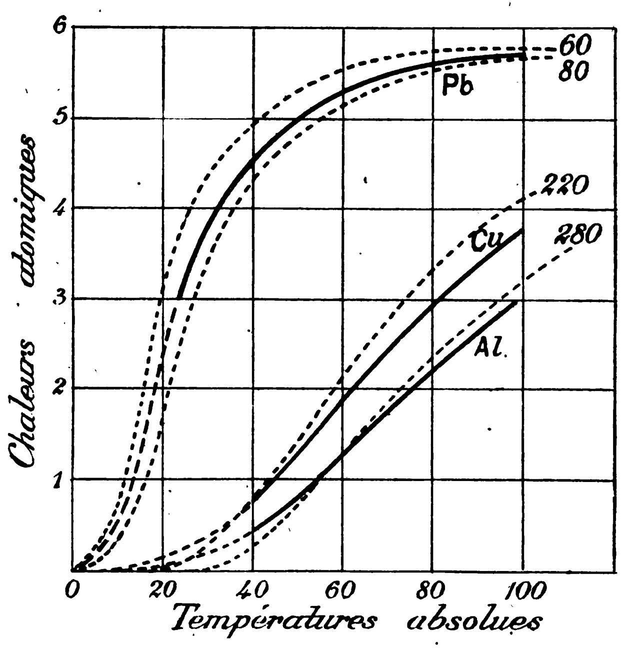


Fig. 2.

à fait conforme à celle des courbes expérimentales : en particulier on retrouve bien la décroissance de la chaleur atomique qui tend vers zéro quand on approche du zéro absolu. L'accord quantitatif est assez bon, en prenant

pour la fréquence ν des vibrateurs atomiques celle que l'on peut déduire de l'étude optique du corps[1]. Mais en réalité, la fréquence propre des vibrations des atomes d'un solide ne peut être considérée comme limitée à une valeur unique : elle s'étend sur tout un spectre. En tenant compte de cette circonstance, Debye a pu perfectionner le calcul d'Einstein, et a obtenu une formule du même type, quoique un peu plus compliquée, qui est en accord quantitatif très satisfaisant avec les faits.

Indiquons pour terminer la modification qu'il faut apporter à l'énoncé du théorème d'équipartition de l'énergie, pour tenir compte des résultats précédents. D'après la formule (75), chaque degré de liberté moléculaire devra posséder en moyenne une énergie qui, au lieu d'avoir la valeur $\frac{kT}{2}$ fonction de la température seule, aura pour expression corrigée

$$\frac{1}{2}\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}.$$

Cette expression se ramène à la précédente si la température T est suffisamment élevée ou la fréquence propre de la vibration atomique ν assez faible. Dans le cas d'un gaz, où les actions intermoléculaires sont généralement très faibles, la fréquence propre des vibrations moléculaires est pratiquement nulle, et le théorème d'équipartition subsiste sous sa forme habituelle. La correction

1. Les nombres inscrits sur la figure 2, en haut et à droite, à côté des courbes en pointillé, représentent les valeurs numériques du paramètre $\frac{h\nu}{k}$ qui ont été choisies pour construire ces courbes d'après la formule 76. Les courbes expérimentales sont en trait plein.

devient au contraire nécessaire pour les états suffisamment condensés de la matière et aux températures suffisamment basses pour que T ne puisse plus être regardé comme grand ni ν comme petit. Le théorème d'équipartition n'est plus qu'une loi limite, analogue aux lois des gaz parfaits.

Chapitre VII

LE MOUVEMENT BROWNIEN

35. Caractères généraux des phénomènes. — Si l'on examine au microscope de petites particules en suspension dans un liquide, on constate qu'elles sont animées de mouvements rapides, irréguliers et incessants, dans toutes les directions : ces mouvements sont d'autant plus vifs et par suite plus visibles que les particules sont plus petites. Le phénomène a été dénommé « mouvement brownien », du nom du botaniste anglais Brown qui l'a découvert en 1827. Son importance au point de vue des théories moléculaires ne fut pas reconnue tout de suite. Il a fallu une longue série d'efforts pour mettre hors de doute sa cause, aujourd'hui certaine, qui n'est autre que l'agitation moléculaire.

Il était naturel de songer, au début, à expliquer le phénomène par les causes physiques les plus communes : inégalités de température, éclairement de la préparation microscopique, trépidations, actions chimiques, actions électriques, etc. Aucune de ces explications ne convient, ainsi qu'il résulte de nombreux travaux expérimentaux, parmi lesquels il importe de rappeler ceux de Gouy. Gouy a de plus mis nettement en évidence les caractères fondamentaux du phénomène : le mouvement ne dépend que de la dimension des particules, non de leur nature ; il semble éternel, c'est-à-dire capable de se poursuivre indéfiniment sans diminution ni modification sensibles. Aussi paraissait-il peu douteux, à la suite de ses expé-

riences, que les particules animées du mouvement brownien ne se comportent comme des bouées au milieu de la mer des molécules, et ne font que rendre visibles par leurs mouvements irréguliers l'irrégularité même des mouvements et des chocs moléculaires : c'était la preuve directe de l'existence et de l'agitation des molécules.

Des travaux théoriques et expérimentaux de date récente sont venus consolider cette conception par l'appui de vérifications quantitatives. Mais avant d'en aborder l'étude, remarquons avec quelle clarté le mouvement brownien fait ressortir le point de vue fondamental des hypothèses cinétiques : nos observations courantes sur les fluides ne nous font connaître que leurs propriétés moyennes.

Un liquide qui nous paraît immobile quand nous l'observons par des moyens grossiers recèle en réalité une vive agitation interne que les particules en suspension nous rendent manifeste : l'équilibre moyen n'est qu'une apparence qui cache le mouvement réel.

De même la température moyenne nous paraît constante, alors qu'en réalité elle présente forcément des variations ou « fluctuations » locales. Lorsque par exemple une particule animée du mouvement brownien remonte spontanément malgré son poids, l'accroissement de son énergie potentielle ne peut se faire qu'aux dépens de l'énergie cinétique des molécules voisines, c'est-à-dire aux dépens d'un refroidissement local. On peut remarquer que, dans ce cas, il y a transformation de chaleur en travail sans dépense de travail auxiliaire. Le principe de Carnot ne serait donc pas satisfait, si on voulait lui conserver un énoncé trop tranchant. Rappelons que des considérations théoriques nous ont déjà amené à admettre que ce principe ne reste pas forcément exact quand on étudie les phénomènes à l'échelle moléculaire. Il n'a que la valeur d'un principe statistique, applicable aux sys-

tèmes à très nombreux paramètres, pour lesquels il prend un caractère de certitude (Chapitre V) : nous trouvons ici la confirmation expérimentale de ce point de vue.

36. Théorie du mouvemnt brownien. Formules d'Einstein. — L'étude théorique du mouvement brownien peut être faite en assimilant les particules en suspension dans le liquide à des molécules extrêmement volumineuses d'une substance étrangère, qui seraient disséminées parmi les molécules beaucoup plus petites du liquide pur. Les lois des mouvements de ces molécules doivent donc être identiques à celles qui régissent les molécules d'une solution étendue, et en dernière analyse à celles qui régissent les molécules d'un gaz (voir paragraphe 9). L'énormité de la masse moléculaire des particules étudiées peut changer l'échelle des mesures, elle ne doit pas changer la nature intime des phénomènes. En particulier les lois de répartition de la densité et de l'énergie valables pour les gaz doivent s'appliquer sans modifications essentielles aux particules animées du mouvement brownien, si l'on admet que l'équilibre thermique est réalisé.

On doit pouvoir, en particulier, appliquer aux particules étudiées la formule (50) du nivellement barométrique, établie pour un gaz faisant partie d'un mélange : la variation de la densité moléculaire avec l'altitude sera seulement incomparablement plus rapide que pour un gaz.

On doit pouvoir aussi appliquer aux particules le théorème d'équipartition de l'énergie sous sa forme classique, et admettre que chacune d'elles possède en moyenne une énergie cinétique de translation égale à $\frac{3kT}{2}$.

Nous verrons que les expériences ont permis de vérifier quantitativement ces deux conclusions. La première est accessible à l'expérience directe. La seconde ne l'est que

par l'intermédiaire d'une importante théorie due à Einstein, et dont nous allons donner les résultats.

Soit x la composante du déplacement d'un granule animé du mouvement brownien dans une direction déterminée, que nous prendrons comme axe des abscisses. Au bout d'un temps suffisamment long, la valeur moyenne de x est évidemment nulle, à cause de l'irrégularité supposée du mouvement. Il n'en est pas de même du carré moyen Δ^2 de x, qui augmentera avec la durée τ des observations, et sera une fonction déterminée de τ. Nous allons voir que cette fonction peut être calculée complètement, et que son introduction conduit à des relations quantitatives susceptibles de vérifications.

A cet effet, imaginons que les granules ne soient pas répartis uniformément dans le liquide, mais présentent un gradient de concentration uniforme dans le sens de l'axe des x. Un phénomène de diffusion progressive va se produire parallèlement à cette direction (de gauche à droite pour fixer les idées), et, si le régime permanent est établi, on peut se proposer de calculer le coefficient D de diffusion. Nous allons faire ce calcul de deux manières différentes.

Raisonnons, pour simplifier, comme si les déplacements ne se faisaient que dans la direction Ox, et comme si toutes les particules subissaient, pendant le temps τ le même déplacement égal au déplacement quadratique moyen Δ. Soient n_1 et n_2 les concentrations des grains dans deux sections S_1 et S_2 d'un cylindre, de génératrices parallèles à Ox, séparées par la distance Δ. Le gradient de concentration pour la section médiane sera $\frac{n_1 - n_2}{\Delta}$ et d'après la définition (35) du coefficient de diffusion D, la surface S sera traversée pendant le temps τ de S_1 vers S_2 par le nombre de grains $D\frac{n_1 - n_2}{\Delta}\tau S$. D'autre part,

les mouvements des grains ayant autant de tendance à se produire dans une direction que dans la direction opposée, on peut admettre que les grains qui traversent la surface S de S_1 vers S_2 représentent la moitié de ceux qui sont contenus dans un cylindre de base S et de hauteur Δ situé du côté de S_1, soit $\frac{1}{2} n_1 \Delta S$ grains. De même, ceux qui traversent S de S_2 vers S_1 pendant le temps τ seront en nombre $\frac{1}{2} n_2 \Delta S$. Le flux total sera

$$\frac{1}{2}(n_1 - n_2)\Delta S,$$

ce qui conduit à l'égalité

$$\frac{1}{2}(n_1 - n_2)\Delta S = D\frac{n_1 - n_2}{\Delta}\tau S$$

ou

$$D = \frac{\Delta^2}{2\tau}. \qquad (77)$$

Cette formule, obtenue par un raisonnement simple, mais imparfait, peut être contrôlée par un calcul rigoureux.

Le même coefficient de diffusion D est relié d'autre part à la viscosité du liquide. Les granules contenus dans le cylindre défini ci-dessus sont en effet soumis, dans leur ensemble, à une force d'entraînement parallèle à Ox et due à l'inégalité des pressions osmotiques aux deux extrémités. Si p_1 et p_2 désignent les valeurs de cette pression dans les deux sections S_1 et S_2, la force totale agissant sur les grains intérieurs est $S(p_1 - p_2)$. Les lois des gaz parfaits étant supposées valables, ainsi que le théorème d'équipartition, pour le système des granules, on pourra calculer les pressions osmotiques par les formules (12) et (18) et écrire

$$p = \frac{n}{2h} = n\frac{R}{N}T.$$

La force évaluée tout à l'heure prend donc la forme

$$F = \frac{S}{2h}(n_1 - n_2) = -\frac{SRT}{N}\frac{dn}{dx}\Delta,$$

puisque le gradient de concentration $-\frac{dn}{dx}$ est supposé uniforme. Si on rapporte la force obtenue à une seule particule, son expression devient, en remarquant que le nombre total des particules est n S Δ,

$$f = -\frac{RT}{N}\frac{1}{n}\frac{dn}{dx}.$$

Or l'étude du mouvement d'une particule, sous l'influence d'une force constante f, dans un liquide visqueux, a montré que la particule prenait, en régime permanent, une vitesse v proportionnelle à la force appliquée, et définie par une égalité de la forme

$$f = Cv. \tag{78}$$

On peut donc écrire

$$Cv = -\frac{RT}{N}\frac{1}{n}\frac{dn}{dx}.$$

Un nouveau rapprochement avec la définition (37) du coefficient de diffusion D des particules montre que l'on a

$$D = \frac{RT}{NC}. \tag{79}$$

Le cas particulier le plus important est celui où la particule mobile est assimilable à une sphère de rayon a très supérieur à celui des molécules du liquide. La constante C peut alors, comme l'a montré Stokes, se déduire des équations de l'hydrodynamique des fluides visqueux, et on trouve

$$C = 6\pi\eta a \tag{80}$$

en désignant par η le coefficient de viscosité du liquide. Le coefficient de diffusion D prend alors la forme

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta a}. \qquad (81)$$

Enfin si l'on égale les deux valeurs (77) et (81) du coefficient de diffusion, on obtient la formule d'Einstein

$$\Delta^2 = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\eta a} \tau. \qquad (82)$$

On voit 1° que le carré moyen du déplacement d'un grain parallèlement à une direction donnée doit être proportionnel au temps τ pendant lequel on l'observe, 2° qu'une mesure simultanée du déplacement Δ et du temps τ permettra une vérification quantitative de la théorie.

37. **Expériences de Perrin. — Détermination de la constante d'Avogadro.** — Perrin a soumis le mouvement brownien à une étude expérimentale quantitative très soignée. Cette étude a été facilitée par l'emploi de solutions colloïdales convenables. On sait que ces solutions, dont on connaît aujourd'hui un très grand nombre, ne sont autre chose que des émulsions, c'est-à-dire des suspensions de granules plus ou moins fins dans un liquide : les granules sont quelquefois visibles au microscope, quelquefois seulement à l'ultramicroscope. Perrin a choisi les émulsions de gomme-gutte et de mastic obtenues en versant dans l'eau une solution alcoolique de ces substances. Grâce à de minutieuses précautions, on peut obtenir des émulsions pures formées de grains homogènes et de même diamètre : c'est ce que Perrin appelle des émulsions uniformes. Le procédé le plus efficace pour séparer les grains inégaux consiste à les soumettre à la centrifugation fractionnée.

Pour vérifier que les grains d'une émulsion uniforme

se comportent comme les molécules d'un gaz parfait (dont la masse moléculaire vaudrait des milliers de tonnes), Perrin s'est d'abord adressé à la répartition des grains en hauteur sous l'action de la pesanteur, c'est-à-dire à la formule du nivellement barométrique.

Si dans la formule (50) on remplace les pressions p et p_0 par les densités moléculaires n et n_0 qui leur sont proportionnelles, elle prend la forme

$$\frac{n}{n_0} = e^{-\frac{N}{RT} mg(z - z_0)}. \qquad (83)$$

La masse m du granule est ici, bien entendu, sa masse apparente, c'est-à-dire sa masse réelle diminuée de la masse du liquide déplacé. Si l'on désigne le rayon du grain par a, les densités du grain et du liquide intergranulaire par d et d', on aura donc

$$m = \frac{4}{3}\pi a^3 (d - d').$$

L'équation (83) peut donc s'écrire

$$\frac{N}{RT} = \frac{3}{4\pi a^3 (d - d') g (z - z_0)} \log \frac{n_0}{n}. \qquad (84)$$

L'opération fondamentale consiste à vérifier que la densité moléculaire des grains varie bien exponentiellement avec la hauteur. A cet effet, l'émulsion étant répartie en équilibre thermique dans une cuve de quelques dixièmes de mm. de hauteur, on pointe, au microscope, l'un des plans horizontaux de l'émulsion et on y fait le décompte des grains : à cause de leur agitation irrégulière, due au mouvement brownien, qui rend l'observation visuelle délicate, le mieux est d'opérer par photographie instantanée, ce qui permet ensuite de faire le décompte à loisir. On recommence une opération analogue dans divers plans successifs, en relevant chaque

fois le microscope d'une hauteur connue (quelques microns). On s'assure ainsi, conformément aux formules (83) et (84), que la concentration des grains varie en progression géométrique, lorsque l'altitude croît en progression arithmétique.

Cette première vérification de la théorie ouvre la voie à une vérification quantitative complète de la formule (84). Si en effet on réussit à connaître la densité d des granules et leur rayon a, la formule fera connaître N, c'est-à-dire la constante d'Avogadro.

Pour mesurer la densité d des grains, le mieux est de déterminer les masses m et m' d'eau et d'émulsion qui remplissent un même flacon à densités. La dessiccation de l'émulsion fait connaître la masse m'' de la résine qu'elle contient. Si e est la densité de l'eau à la température de l'expérience, le volume du flacon est $\frac{m}{e}$, celui de l'eau intergranulaire est $\frac{m' - m''}{e}$, celui des grains est donc la différence $\frac{m}{e} - \frac{m' - m''}{e}$, et la densité d de ces derniers est le quotient de leur masse totale m'' par ce dernier nombre.

Pour mesurer le rayon a des grains, on peut d'abord utiliser la formule de Stokes (équations 78 et 80). Si l'émulsion étudiée est répartie initialement d'une manière uniforme suivant une colonne verticale assez haute contenue dans un tube capillaire, les grains tomberont lentement sous l'influence de la pesanteur, de manière à se rapprocher peu à peu de la distribution exponentielle qui vient d'être étudiée. La force motrice, égale au poids apparent du grain, sera donnée par la formule

$$f = \frac{4}{3}\pi a^3 (d - d')g.$$

Si on peut suivre la chute des grains et mesurer leur vitesse v, celle-ci sera liée à la force motrice par la relation éjà utilisée

$$f = Cv = 6\pi\eta av,$$

d'où en égalant les deux valeurs de f

$$a^2 = \frac{9\eta v}{2(d - d')g}. \qquad (85)$$

Or les grains forment un nuage blanchâtre qui se clarifie peu à peu à sa partie supérieure : l'épaisseur de la zone clarifiée pendant un certain temps donnera la vitesse de chute v. On calculera ensuite a[1].

La loi de Stokes ne s'appliquant pas avec une entière certitude à des grains aussi petits que ceux de l'émulsion étudiée, il est bon de contrôler par une autre voie les résultats obtenus. On peut, par exemple, ajouter une trace d'acide chlorhydrique à une goutte d'une solution titrée de gomme-gutte, c'est-à-dire contenant une masse totale connue de substance colloïdale. L'expérience montre que dans ces conditions tous les grains viennent pratiquement se coller peu à peu aux parois de la cuve. On peut les y compter à loisir, et de leur nombre déduire leur masse, puis leur rayon.

Dans une des séries de mesures les plus précises, faites sur la gommo-gutte, le rayon des grains, mesuré par dénombrement direct de plusieurs milliers de grains ou par la loi de Stokes, fut trouvé égal à $0\mu,367$. La densité des grains était de 1,1942 à 20°. C'est à cette même température que furent comptés les grains à diverses hauteurs. La formule (84) permet alors de calculer N et

1. Cette méthode reproduit celle qui a été utilisée pour la mesure de la charge absolue d'un ion dans un gaz par Townsend et J. J. Thomson.

conduit au nombre $68,3.10^{22}$. Cette même valeur fut obtenue, à quelques pour cent près, comme moyenne de toute une suite d'expériences analogues.

Dans d'autres séries d'expériences, Perrin a fait la vérification quantitative des formules théoriques du mouvement brownien (81 et 82), sous la forme obtenue par Einstein. A cet effet, on pointe à intervalles réguliers, de 30 en 30 secondes par exemple, un granule d'émulsion animé du mouvement brownien, et on reporte ces pointés sur une feuille de papier quadrillé en utilisant la chambre claire. On obtient une trajectoire très irrégulière dont on peut mesurer les éléments l. Soient x et y les projections de l sur deux axes rectangulaires. On a évidemment, pendant un intervalle de temps τ,

$$\Sigma l^2 = \Sigma x^2 + \Sigma y^2.$$

Si la durée τ de l'expérience est suffisante, on aura nécessairement, puisque aucune direction n'est privilégiée dans un plan horizontal,

$$\Sigma x^2 = \Sigma y^2 = \frac{1}{2}\Sigma l^2.$$

On voit donc que

$$\Delta^2 = \frac{1}{2}\Sigma l^2,$$

et peut être déterminé par l'expérience. On peut dès lors utiliser la formule (82) pour calculer la constante d'Avogadro N, puisque les autres quantités qui y figurent sont connues ou mesurables. La meilleure valeur trouvée a été $68,8.10^{22}$ et concorde fort bien avec celle qui avait été déduite de l'étude de la répartition des grains en hauteur.

La formule (81) a donné lieu à une étude analogue. On profite de la circonstance suivante : les granules, mis en suspension dans la glycérine pure, ont la propriété de rester collés à la paroi de verre, quand, au hasard du

mouvement brownien, ils viennent à la rencontrer. Il suffit alors de compter le nombre des grains qui viennent se fixer à la paroi dans un temps donné pour en déduire aisément une valeur du coefficient de diffusion D des granules vers la paroi. La formule (81) donne ensuite N : la valeur obtenue fut 69.10^{22}, en bon accord avec les précédentes.

Des expériences récentes portant sur des particules de mercure (Nordlund) ou d'or et d'argent colloïdal (Westgren) en suspension dans l'eau ont fourni cependant des nombres un peu inférieurs, voisins de 60.10^{22}.

Une autre vérification intéressante est la suivante. Nous avons vu (page 10, note 2) que la distribution des composantes de vitesse d'une molécule autour de leur valeur moyenne se faisait, d'après Maxwell, suivant une loi de distribution identique à la loi des grands nombres de Gauss ou loi du hasard. La répartition des composantes du déplacement d'un granule animé du mouvement brownien pendant un certain temps τ se fait aussi suivant la loi du hasard : telle est du moins l'hypothèse fondamentale qui sert de base à la théorie d'Einstein, et qui exprime ici l'idée générale du chaos moléculaire. Cette hypothèse s'exprime, par analogie avec la formule (5) de distribution des vitesses, par l'égalité

$$dn = \frac{n}{\Delta\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2\Delta^2}} dx, \qquad (86)$$

dans laquelle Δ a la même signification que ci-dessus, et où dn représente le nombre de grains (parmi le nombre total très grand n des grains étudiés) dont la composante de déplacement suivant ox au bout du temps τ est comprise entre x et $x + dx$. On vérifie aisément sur la formule précédente que la valeur moyenne de x^2 est bien Δ^2.

La loi de répartition (86) peut se vérifier en mesurant

le déplacement de nombreux grains d'une émulsion au bout d'un temps toujours identique, 30 secondes par exemple. En donnant à tous ces déplacements reportés sur une feuille de papier, la même origine, on obtient pour les extrémités des points répartis dans le plan suivant la loi du hasard (comme les balles autour du centre d'une cible). Cette répartition est liée très simplement à la formule (86). Si r est la distance de l'un des points à l'origine et ρ^2 la moyenne de r^2, le nombre de points dont la distance à l'origine est comprise entre r et $r + dr$ sera, comme on le voit aisément,

$$dn = \frac{2n}{\rho^2} e^{-\frac{r^2}{\rho^2}} rdr;$$

et le nombre de points compris entre les cercles de rayons r_1 et r_2 sera par suite

$$n(e^{-\frac{r_1^2}{\rho^2}} - e^{-\frac{r_2^2}{\rho^2}}).$$

La vérification est facile : elle justifie l'application des lois du hasard aux granules d'une émulsion colloïdale, et, par extension, aux molécules d'un fluide quelconque.

38. **Mouvement brownien de rotation.** — Les granules d'une émulsion, qui sont animés d'un mouvement irrégulier de translation dans toutes les directions, sont, pour des raisons analogues, animés aussi de rotations irrégulières autour de leur centre de gravité. Si l'on considère les granules comme sphériques, et si l'on choisit pour chacun d'eux un diamètre de direction invariable, vertical par exemple, on peut définir à chaque instant la position du grain autour de ce diamètre par un paramètre unique, qui est l'angle α d'un plan méridien attaché au grain avec un plan méridien fixe. L'étude des variations de α au cours du temps peut se faire par une méthode analogue à celle qui a servi pour l'étude du mou-

vement de translation. Et Einstein a pu établir une formule analogue à (82), qui donne le carré moyen α^2 de la rotation des granules au bout du temps τ. Cette formule est

$$\alpha^2 = \frac{RT}{N} \frac{1}{4\pi\mu a^3} \tau.$$

Perrin l'a soumise au contrôle expérimental, en préparant des grains de gomme-gutte assez volumineux, de 10^μ à 15^μ de diamètre, dont l'apparence est celle de billes de verre parfaitement sphériques, et en profitant des petites irrégularités de leur structure intérieure qui permettent de suivre leur rotation irrégulière au microscope. Les mesures, moins précises que les précédentes, donnent cependant, par l'intermédiaire de la formule ci-dessus, une valeur de N égale à $65 . 10^{22}$, c'est-à-dire en accord très satisfaisant avec les autres.

Ainsi se trouve vérifié un cas particulier important du théorème d'équipartition : l'égalité de l'énergie cinétique moyenne de rotation autour d'un axe et de l'énergie cinétique de translation parallèlement à une direction.

Remarquons aussi que la concordance remarquable des valeurs obtenues pour la constante d'Avogadro par des procédés expérimentaux aussi divers est une confirmation frappante, non seulement de l'exactitude des hypothèses fondamentales de la théorie cinétique, mais de l'existence même des molécules.

39. **Mouvement brownien dans les gaz.** — Le mouvement brownien dans les gaz a été observé et étudié plus tardivement que dans les liquides. En éclairant vivement de l'air chargé de poussières (fumée de tabac...) et l'observant avec un microscope dans une direction à angle droit de la lumière incidente, on a pu cependant constater l'existence du mouvement brownien. Les expériences quantitatives nécessitent quelques précautions,

en raison des perturbations (inégalités de température, etc.) qui peuvent provenir de l'éclairage du gaz. Elles sont cependant aisément réalisables, car le déplacement d'une particule animée du mouvement brownien est 8 fois plus grand dans l'air que dans l'eau, 15 fois plus grand dans l'hydrogène que dans l'eau. En réduisant la pression, on peut le rendre 50 à 200 fois plus grand. Des mesures précises peuvent donc être tentées.

Si les particules sont électriquement neutres, on pourra se proposer de vérifier les formules d'Einstein. La combinaison des équations (77) et (79) donne, avec les notations antérieures

$$\Delta^2 = \frac{2RT}{NC}\tau. \qquad (87)$$

Dans le cas particulier de particules sphériques auxquelles on pourrait appliquer la formule de Stokes, la valeur de C est donnée par la formule (80), et la relation (87) reprend la forme (82). Le rayon a se déterminera, comme dans les expériences de Perrin, au moyen de la relation (85), par l'observation de la vitesse de chute des particules sous l'influence de la pesanteur.

De Broglie a montré le premier que l'on pouvait, dans les gaz, déduire de (82) une valeur de la constante d'Avogadro en accord convenable avec celle que nous connaissons. Il a été amené aussi à étudier le cas des particules électriquement chargées[1]. Supposons qu'elles soient identiques et que leur charge commune ait la valeur e ($4{,}4 . 10^{-10}$ unités électrostatiques) connue sous le nom de *charge élémentaire*, et qui est celle des électrons ou corpuscules cathodiques : c'est ce qui a lieu par exemple, si la particule est une gouttelette liquide obtenue par

1. Nous admettons dans ce paragraphe que le lecteur connaît les propriétés fondamentales des gaz conducteurs de l'électricité.

condensation d'une vapeur sur un ion gazeux. Sous l'influence d'un champ électrique H disposé horizontalement, pour éliminer l'influence de la pesanteur, les particules se déplaceront avec une vitesse v qui, d'après (78), sera reliée au champ H par la formule

$$\mathrm{H}e = \mathrm{C}v.$$

La combinaison de cette relation avec (77) et (87) donne

$$\mathrm{N}e = \frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{D}} \frac{v}{\mathrm{H}} = \frac{2\mathrm{RT}v}{\Delta^2 \mathrm{H}} \tau, \qquad (88)$$

formule qui fournira le produit Ne en fonction de grandeurs expérimentalement mesurables, et cela indépendamment de toute hypothèse sur la valeur du coefficient C, c'est-à-dire sur la validité de la formule de Stokes.

Ce principe a été mis en œuvre avec une grande précision par Millikan et Fletcher, qui ont eu l'idée ingénieuse de faire porter les expériences sur une seule et même gouttelette d'huile, électriquement chargée, et maintenue pendant un temps aussi long qu'on le désire dans le champ d'un microscope, en contrebalançant son poids par un champ électrique convenable, orienté verticalement. On peut, sur une pareille gouttelette, mesurer d'abord Δ^2 pendant un temps τ. Puis, accroissant ou diminuant le champ électrique d'une quantité connue H, on détermine la vitesse de montée ou de descente v de la goutte. On possède alors tous les éléments du calcul, qui fournit une valeur de Ne voisine de 9650 unités électromagnétiques, c'est-à-dire pratiquement identique à la charge transportée par un atome-gramme d'un ion monovalent dans l'électrolyse (96.500 coulombs).

Ce résultat vérifie d'une manière très satisfaisante un résultat déjà obtenu antérieurement dans l'étude des propriétés des ions gazeux, à savoir l'identité de leur charge avec celle des ions électrolytiques monovalents.

Si enfin on admet la validité de la loi de Stokes pour la chute des goutelettes étudiées, la formule (85) permettra de connaître leur rayon, et la formule

$$He = Cv = 6 \pi \eta a v$$

donnera alors e, et par suite N. L'ensemble des expériences, dans lesquelles on a tenu compte de certaines corrections à apporter à la formule de Stokes (80) a conduit pour N à une valeur voisine de $60,6 . 10^{22}$, c'est-à-dire du même ordre que celle de Perrin, quoique nettement inférieure.

Chapitre VIII

LES FLUCTUATIONS

40. **Existence des fluctuations.** — La théorie moléculaire des corps présente leur équilibre mécanique ou thermique comme une apparence, qui masque l'agitation réelle des molécules. L'uniformité de densité et de température, que prévoit la thermodynamique, n'est réalisée, au point de vue cinétique, qu'en moyenne, et à condition de n'en tenter la vérification que dans des éléments de volume qui contiennent un nombre immense de molécules. En réalité il y a constamment des écarts ou « fluctuations » autour de l'état moyen, écarts très faibles et très irréguliers il est vrai, mais qui deviennent, dans certains cas, perceptibles à nos observations. Ces écarts sont d'autant plus notables qu'on les étudie dans des éléments de volume plus petits, c'est-à-dire contenant un plus petit nombre de molécules : les irrégularités provenant des molécules individuelles ont en effet d'autant moins de chance de se compenser que les molécules sont moins nombreuses.

Si l'agitation moléculaire intervient, comme nous le supposons, dans tous les phénomènes physiques, les fluctuations doivent, elles aussi, accompagner tous les équilibres apparents. Un corps pesant en équilibre doit subir des fluctuations de position (c'est le cas du mouvement brownien). Il doit y avoir des fluctuations locales de densité et de température dans un gaz en équilibre isotherme. Un condensateur électrique chargé doit présenter des fluctuations de sa charge, et un courant électrique per-

manent des fluctuations de son intensité. Nous verrons pourquoi un petit nombre seulement de ces fluctuations ont pu, jusqu'ici, être mises en évidence.

L'existence des fluctuations contredit le principe de Carnot sous sa forme ancienne et rigide. Elle s'accorde au contraire avec lui, quand on lui donne l'aspect de la loi statistique que nous avons exposée au chapitre VI. L'équilibre thermodynamique correspondant au maximum d'entropie n'étant qu'un équilibre statistique correspondant à l'état le plus probable, les autres états possibles ne sont pas exclus, et les états suffisamment voisins de l'état d'équilibre pourront même, suivant les lois de la probabilité, être atteints par le système : c'est l'origine même des fluctuations.

41. **Loi générale des fluctuations.** — La loi générale des fluctuations a été donnée par Einstein. On peut y parvenir de la façon suivante.

On a vu que l'entropie S d'un système était reliée à sa probabilité W par la relation de Boltzmann (69). Si l'on part d'un état d'équilibre thermodynamique pour lequel l'entropie S_0 et la probabilité W_0 ont leurs valeurs maxima, la relation de Boltzmann peut s'écrire

$$S - S_0 = k \log \frac{W}{W_0}$$

ou encore

$$W = W_0 e^{\frac{S - S_0}{k}}. \qquad (89)$$

Si l'un des paramètres qui définissent l'état du système prend, dans l'état d'équilibre thermodynamique, la valeur x_0 et si, l'énergie interne U restant constante, le même paramètre prend la valeur x au cours des fluctuations, on peut admettre que cette variation n'influe pas notablement sur la température T. La différence entre les énergies utilisables φ_0 et φ pour les deux valeurs x_0 et x

du paramètre est alors donnée, à énergie interne constante, par la relation[1]

$$S - S_0 = \frac{\varphi_0 - \varphi}{T},$$

ce qui permet d'écrire la formule (89) sous la forme

$$W = Ae^{-\frac{\varphi - \varphi_0}{kT}} \qquad (90)$$

en désignant par A une constante.

Telle est la loi générale des fluctuations : elle donne la probabilité $W(x)$ pour que l'énergie utilisable ait une valeur $\varphi(x)$ correspondant à la valeur x du paramètre différente de x_0. On sait que si l'on peut passer d'un état à un autre par voie isotherme réversible, l'accroissement d'énergie utilisable est égal au travail extérieur $\mathfrak{T}$ effectué par le système, changé de signe[2]. On pourra donc écrire dans ce cas

$$W = Ae^{\frac{\mathfrak{T}}{kT}}, \qquad (91)$$

relation qui permet, dans bien des cas, un calcul facile des fluctuations.

En général, l'énergie utilisable φ est une fonction continue de la variable x. Comme elle doit être minimum pour la configuration correspondant à l'équilibre thermodynamique, on peut écrire, à cause de la petitesse même des fluctuations,

$$\varphi - \varphi_0 = \alpha(x - x_0)^2$$

en désignant par α une constante. La formule (90) permet alors de calculer la valeur moyenne de $\varphi - \varphi_0$ et donne

1. Puisque $\varphi = U - TS$ (voir les traités de thermodynamique).
2. Voir par exemple Bouasse, Thermodynamique, tome Ier, p. 144.

immédiatement (par un procédé analogue à celui de la page 62)

$$\overline{\varphi - \varphi_0} = \frac{kT}{2} = \frac{1}{4h}.$$

C'est là une généralisation du théorème d'équipartition. On voit que l'écart moyen de l'énergie utilisable au cours des fluctuations est égal à l'énergie cinétique moyenne d'une molécule par degré de liberté à la même température. Les fluctuations sont donc bien petites et ne pourront être mises expérimentalement en évidence que dans un petit nombre de cas.

Par exemple, si l'on veut se faire une idée de la charge spontanée que peut prendre un condensateur dont les plateaux sont réunis par un fil conducteur, ou des variations spontanées du courant dans un circuit fermé, on écrira que l'énergie électrostatique $\frac{CV^2}{2}$ du condensateur, dans le premier cas, l'énergie magnétique $\frac{LI^2}{2}$ du courant variable, dans le second cas, ont la valeur moyenne $\frac{kT}{2}$. De même, un oscillateur linéaire quelconque (ressort, diapason, etc.) fera des oscillations spontanées dont l'énergie cinétique et l'énergie potentielle devront avoir, en moyenne, la même valeur $\frac{kT}{2}$, dont l'énergie totale aura par suite la valeur kT.

42. **Fluctuations de densité dans un fluide. Opalescence critique.** — Une application intéressante de la théorie générale a été faite par Smoluchowski aux fluctuations de densité d'un fluide. Considérons un élément de volume ω du fluide contenant n_0 molécules. La densité ρ, et par conséquent le volume spécifique $v = \frac{1}{\rho}$ du fluide, au lieu

de rester uniformes dans l'élément ω, oscilleront autour des valeurs ρ_0 et $v_0 = \frac{1}{\rho_0}$ qui correspondent à l'uniformité. Pour trouver la valeur de ces fluctuations, désignons par p_0 la pression correspondant à l'uniformité de densité, par p la pression actuelle. Le travail extérieur effectué par voie isotherme pour amener l'élément ω de l'état d'équilibre moyen à l'état actuel sera

$$\mathfrak{T} = mn_0 \int_{v_0}^{v} (p - p_0)\, dv \tag{92}$$

et la probabilité pour que le volume spécifique soit compris entre v et $v + dv$ sera, par suite, d'après (91)

$$W(v)\, dv = Ae^{\frac{\mathfrak{T}}{kT}} dv. \tag{93}$$

Mais un développement évident en série de Taylor donne

$$\int_{v_0}^{v} (p - p_0)\, dv = \frac{\partial p}{\partial v_0} \frac{(v - v_0)^2}{2} + \frac{\partial^2 p}{\partial v_0^2} \frac{(v - v_0)^3}{2.3} + \frac{\partial^3 p}{\partial v_0^3} \frac{(v - v_0)^4}{2 \cdot 3 \cdot 4} + \cdots$$

Puisque $v - v_0$ est très petit, on peut en général se contenter du premier terme. Si donc on désigne par γ la *condensation* $\frac{v - v_0}{v_0}$, on peut écrire

$$W(\gamma)\, d\gamma = Ae^{-B\gamma^2} d\gamma \tag{94}$$

en posant

$$B = -\frac{mn_0 v_0^2}{2kT} \frac{\partial p}{\partial v_0} = -\frac{\omega N}{2RT} v_0 \frac{\partial p}{\partial v_0}. \tag{95}$$

La formule (94) donne la probabilité pour que la condensation spontanée du fluide dans l'élément ω soit comprise entre γ et $\gamma + d\gamma$. On voit qu'elle obéit à la « loi du hasard » (voir la note 2 de la page 10).

La constante A se détermine aisément en fonction de B, si l'on remarque que l'intégrale de $W(\gamma)\,d\gamma$ prise de $-\infty$ à $+\infty$ doit être égale à 1. On trouve ainsi pour A la valeur $\sqrt{\frac{B}{\pi}}$ (voir la note 1 à la fin du volume).

Donc

$$W(\gamma)d\gamma = \sqrt{\frac{B}{\pi}}e^{-B\gamma^2}d\gamma. \qquad (96)$$

On déduit de là, par des formules déjà utilisées plusieurs fois, les expressions de la valeur absolue moyenne de la condensation

$$\overline{|\gamma|} = 2\int_0^{\infty} \gamma \sqrt{\frac{B}{\pi}}e^{-B\gamma^2}d\gamma = \frac{1}{\sqrt{\pi B}} \qquad (97)$$

et du carré moyen de la condensation

$$\overline{\gamma^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma^2 \sqrt{\frac{B}{\pi}}e^{-B\gamma^2}d\gamma = \frac{1}{2B}.$$

Ce dernier résultat permet d'écrire la formule (96) sous la forme

$$W(\gamma)d\gamma = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{\gamma^2}}}e^{-\frac{\gamma^2}{2\overline{\gamma^2}}}d\gamma,$$

toute pareille à la formule (86) du mouvement brownien. Ce dernier n'est d'ailleurs autre chose que la fluctuation de position d'une particule en suspension dans un liquide.

La formule (96) est valable pour un fluide quelconque. Dans le cas particulier d'un gaz parfait, la relation (95) donne immédiatement pour B la valeur

$$B = \frac{n_0}{2}.$$

Les formules (96) et (97) deviennent

$$W(\gamma)d\gamma = \sqrt{\frac{n_0}{2\pi}}e^{-\frac{n_0\gamma^2}{2}}d\gamma;$$

$$|\bar{\gamma}| = \sqrt{\frac{2}{\pi n_0}}.$$

On voit que la condensation moyenne, au cours des fluctuations, est d'autant plus différente de zéro que le nombre des molécules est plus petit. Il sera cependant difficile d'étudier expérimentalement des volumes assez petits pour que les fluctuations de densité y prennent une valeur notable. Dans un cube ayant un côté de l'ordre de la longueur d'onde des radiations visibles, le nombre de molécules sera, dans les conditions normales, de l'ordre de 10^9 (voir page 43), si la densité est de l'ordre de celle des liquides usuels. Les fluctuations de condensation ne dépasseront pas le 30000e. Pour un gaz dans les conditions normales, elles atteindraient à peine le millième. Elles restent donc inappréciables.

Il n'en est plus de même si l'on se place au point critique du fluide. Les formules (95) et (97) montrent en effet que la condensation moyenne est d'autant plus notable que B est plus petit, c'est-à-dire que la compressibilité du fluide est plus grande, et on sait qu'au point critique la compressibilité tend à devenir infinie. D'après la théorie classique des fluides, au point critique $\frac{\partial p}{\partial v_0}$ et $\frac{\partial^2 p}{\partial v_0^2}$ sont nuls. C'est encore la formule (91) qui donne la probabilité pour que la condensation soit comprise entre γ et $\gamma + d\gamma$, mais il faut, cette fois, pour calculer $\mathfrak{C}$ pousser le développement en série jusqu'au terme en $\frac{\partial^3 p}{\partial v_0^3}$. On trouve ainsi

$$W(\gamma)d\gamma = Ae^{-B_1\gamma^4}d\gamma$$

on posant

$$B_1 = -\frac{mn_0}{kT}\frac{v_0^3}{2.3.4}\frac{\partial^3 p}{\partial v_0^3}.$$

Le fluide ne se comportant plus comme un gaz parfait, on peut, par exemple, continuer le calcul en se servant de l'équation de Van der Waals (20). On trouve ainsi

$$B_1 = \frac{9}{64}n_0,$$

ce qui entraine comme moyenne des valeurs absolues de la condensation la valeur

$$\overline{|\gamma|} = \frac{1,13}{\sqrt[4]{n_0}}.$$

indépendante du fluide choisi. L'application de ce résultat à un cube liquide dont les dimensions sont de l'ordre des longueurs d'ondes visibles (cube contenant un milliard de molécules environ) donne maintenant pour les écarts moyens de condensation un nombre de l'ordre du centième.

Cet écart explique que le milieu apparaisse comme trouble quand on l'éclaire vivement et qu'on l'observe à angle droit de la direction de la lumière incidente. On constate l'émission d'une lumière bleuâtre, connue sous le nom d'opalescence critique. Keesom a pu, de la théorie précédente, déduire l'intensité théorique de la lumière diffusée. L'accord entre la théorie et l'expérience est quantitatif ; leur comparaison permet de calculer une nouvelle valeur de la constante d'Avogadro, qui a été trouvée égale à 75.10^{22}, en accord convenable avec celles que nous connaissons.

Il est intéressant de signaler que l'application des calculs de Keesom à un gaz permet de retrouver la formule connue par laquelle lord Rayleigh a donné l'intensité du

« bleu du ciel », en le considérant comme la lumière solaire diffusée par les molécules d'air. Ce phénomène se trouve donc rattaché à la théorie générale des fluctuations.

Nous n'insisterons pas ici sur les phénomènes de fluctuations qui ont été rencontrés dans l'étude des corps radioactifs : fluctuations dans l'émission des particules α, scintillations dans la phosphorescence d'un écran frappé par ces rayons, etc. Nous renverrons, pour leur étude, aux traités spéciaux.

Chapitre IX

LES GAZ TRÈS RARÉFIÉS

Les propriétés des gaz très raréfiés présentent certains caractères remarquables. On a vu que le libre parcours moyen des molécules d'un gaz variait en raison inverse de la pression : de l'ordre du dix-millième de mm. à la pression ordinaire, il peut devenir de plusieurs centimètres ou même de plusieurs décimètres aux très basses pressions. En d'autres termes, on peut réaliser des pressions assez faibles pour que le libre parcours moyen atteigne et dépasse les dimensions de l'appareil dans lequel on opère. Il sera particulièrement facile d'obtenir ce résultat si le gaz est contenu dans un tube capillaire ou entre deux plateaux très rapprochés. Les chocs des molécules entre elles deviennent alors moins nombreux que les chocs des molécules contre les parois solides, et pourront même, si la pression des gaz est assez basse, ne plus jouer aucun rôle. Il en résulte une altération profonde des propriétés usuelles des gaz : leur étude expérimentale et théorique a conduit à toute une série de conclusions intéressantes, dont nous allons résumer les principales[1].

43. Expériences sur l'écoulement des gaz à travers les tubes capillaires. — On a vu que l'écoulement d'un

---

1. Il ne sera pas question ici des décharges électriques dans les gaz très raréfiés. Les importantes découvertes faites dans ce domaine appartiennent à un autre chapitre de la physique moléculaire.

gaz à travers un tube capillaire satisfaisait, aux pressions ordinaires, à la loi de Poiseuille, exprimée par la formule (28) : cette loi fournit un moyen de mesurer le coefficient de viscosité η du gaz. Le gaz se comporte comme s'il adhérait aux parois du tube (formule 26), et sa vitesse d'écoulement croît de zéro à une valeur maximum lorsqu'on va des parois à l'axe. La masse débitée est, d'après la formule (28 *bis*), proportionnelle non seulement à la différence des pressions $p_1 - p_2$ entre les extrémités du tube, mais aussi à la pression moyenne $p = \frac{p_1 + p_2}{2}$ du gaz qui s'écoule. Toutes les conséquences de la formule (28), déduite de l'hydrodynamique classique des fluides visqueux, sont pleinement vérifiées par l'expérience. Rappelons encore que le coefficient de viscosité du gaz, calculé par cette formule, est, en accord avec la théorie exposée au Chapitre III, indépendant de la pression dans un très large intervalle, lorsque celle-ci n'est pas trop grande.

Les écarts entre la formule (28) et l'expérience apparaissent lorsque la pression moyenne est assez faible pour que le libre parcours moyen l des molécules ne soit plus négligeable vis-à-vis du rayon r du tube. Tout se passe alors comme si le gaz n'adhérait plus à la paroi, mais glissait contre elle avec une certaine vitesse : il y a discontinuité de vitesse à la paroi quand on passe du solide au gaz. On peut dire aussi que tout se passe comme si les couches gazeuses atteignaient la vitesse zéro, non sur la paroi même du tube, mais sur une paroi fictive de rayon plus grand : le débit en masse est donc devenu lui-même plus grand que ne le prévoit la formule de Poiseuille. Celle-ci doit être remplacée par la suivante

$$G = \frac{\pi}{8} \frac{r^4}{\eta l} (p_1 - p_2) \frac{pM}{RT} \left(1 + \frac{4\zeta}{r}\right) \qquad (98)$$

qui exprime que le rayon r du tube est augmenté, en apparence, de la petite quantité ζ. Les expériences de Kundt et Warburg (1875) ont confirmé cette nouvelle loi et fourni des valeurs numériques de ζ qui, comme le chemin moyen, varient en raison inverse de la pression, et qui sont du même ordre de grandeur que le chemin moyen lui-même. Une autre manière de présenter les choses est la suivante : le coefficient de viscosité η déduit de la formule (28), au lieu d'être, conformément à la théorie de Maxwell, indépendant de la pression, décroît peu à peu quand la pression devient suffisamment faible.

La raison théorique de ce changement est restée obscure jusqu'au moment où les expériences de Knudsen (1909) sont venues l'éclaircir. Ces expériences ont été poursuivies jusqu'aux pressions les plus faibles que l'on sache réaliser. Elles ont montré que la loi exprimée par la formule (98) avait besoin elle-même d'un complément : aux très basses pressions, le débit en masse, sous une chute de pression donnée, au lieu de décroître proportionnellement à la pression moyenne, passe par un minimum, se relève ensuite, et tend finalement *vers une limite constante* quand la pression est suffisamment voisine de zéro. Ces résultats sont représentés par une courbe du type figuré ci-contre (fig. 3), dans laquelle la portion rectiligne AB correspond au régime de Poiseuille, la portion BC au régime de glissement à la paroi, la portion DE au régime à débit constant.

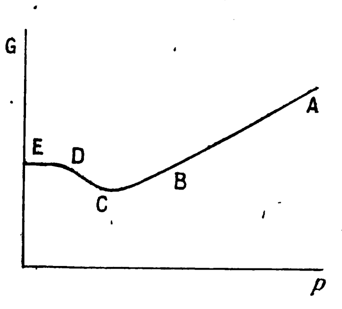


Fig. 3.

Ces résultats très curieux montrent que la notion de coefficient de viscosité η perd toute signification aux très basses pressions, et que le régime d'écoulement s'établit sous l'influence de causes tout à fait nouvelles. Ce ne sont plus en effet les chocs mutuels des molécules qui régissent la vitesse d'écoulement, mais les chocs contre la paroi du tube.

Des expériences plus récentes de Gaede (1914), faites avec beaucoup de précautions et portant sur l'écoulement des gaz entre des lames à faces parallèles très voisines (pour lesquelles les effets peuvent être fortement accentués), ont confirmé les résultats de Knudsen.

44. **Théorie de l'écoulement moléculaire.** — Une théorie partielle des faits observés a été donnée par Knudsen : elle est relative au cas des pressions les plus faibles, pour lesquelles le débit G est constant et ne dépend plus de la pression moyenne du gaz (portion DE de la courbe). C'est le cas où les chocs intermoléculaires n'entrent plus en ligne de compte. Seuls subsistent les chocs contre les parois : on a passé de l'écoulement visqueux à l'écoulement moléculaire. La théorie, sujette aux mêmes objections que toutes celles qui utilisent la notion de chemin moyen, a été améliorée par Smoluchowski, et paraît tout à fait satisfaisante dans ses lignes essentielles.

La principale difficulté qui se présente ici comme dans toutes les questions où les chocs contre les parois jouent un rôle important, est relative à la nature des échanges de vitesse qui ont lieu entre les molécules et la paroi. Dans quelles directions les molécules rebondissent-elles, et quelle est leur vitesse moyenne après le rebondissement ? Si le gaz est immobile et si, comme dans le cas actuel, la température est uniforme, on sera fondé à admettre que la loi de distribution des vitesses, après comme avant le choc, est la loi de Maxwell. Si le gaz est

en mouvement, la loi de Maxwell ne pourra plus servir que comme une première approximation, dont nous nous contenterons. Quant aux directions des vitesses après le choc, nous les considérerons, avec Knudsen, comme distribuées avec une égale probabilité dans tous les sens. Nous admettrons, en d'autres termes, que les chocs ont pour effet de diffuser les molécules au hasard, comme si la paroi les absorbait pour les émettre ensuite à nouveau sans les renvoyer dans aucune direction privilégiée (telle que la direction de réflexion régulière). Cette hypothèse, qui paraît vérifiée par ses conséquences, se traduit, comme pour la diffusion complète de la lumière, par la loi du cosinus : le nombre des molécules renvoyées par un élément de paroi dans une direction qui fait un angle θ avec la normale à l'élément est proportionnel à $\cos \theta$ [1].

Pour appliquer ces principes à l'étude de l'écoulement d'un gaz très raréfié dans un tube capillaire, proposons-nous d'abord de calculer la quantité totale de mouvement communiquée à l'unité de surface de la paroi pendant l'unité de temps. Nous avons vu que le nombre des molécules qui viennent frapper cet élément en une seconde est donné par la relation (9)

$$\nu = \frac{nC}{\sqrt{6\pi}},$$

dans laquelle n représente la densité moléculaire et C la vitesse quadratique moyenne. La quantité de mouvement parallèle à l'axe du tube, transmise par le choc des

1. Il n'en est problement ainsi qu'aux températures suffisamment élevées. Aux basses températures, la proportion des molécules absorbées par la paroi et non diffusées devient de plus en plus importante : il y a alors une véritable condensation du gaz. C'est ce qui arrive dans la pompe à diffusion de Langmuir, qui sera décrite plus loin.

molécules à l'élément considéré sera donc, en appelant u la vitesse moyenne des molécules parallèlement à la paroi au moment des chocs

$$B = mu \frac{nC}{\sqrt{6\pi}},$$

ou, en tenant compte des formules (7) (12) et (15)

$$B = up \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}. \qquad (99)$$

Si les molécules sont diffusées également en tous sens par les chocs, la paroi ne recevra pas d'autre quantité de mouvement, et si les chocs intermoléculaires peuvent être négligés, la vitesse u pourra être considérée comme la vitesse d'ensemble du gaz parallèlement à la paroi.

Il en résulte que la masse totale de gaz débitée par seconde sera, en désignant par ρ sa densité absolue nm et par r le rayon du tube

$$G = \pi r^2 \rho u = \frac{\pi r^2 \rho}{p} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}\, B = \pi r^2 \sqrt{\frac{2\pi M}{RT}}\, B. \qquad (100)$$

Pour transformer cette expression, cherchons à calculer autrement la quantité de mouvement B. A cet effet considérons une portion du tube capillaire de longueur l, et désignons par p_1 et p_2 les pressions du gaz aux deux extrémités (le gradient de pression est regardé comme uniforme). La force totale exercée par le gaz sur cette portion du tube est évidemment

$$\pi r^2 (p_1 - p_2).$$

Si on la rapporte à un cm^2 de la surface latérale $2\pi rl$ du tube, on obtient une force qui doit être identique à la quantité de mouvement B par unité de surface

$$B = \frac{r}{2} \frac{p_1 - p_2}{l}.$$

Cette valeur, portée dans l'équation (100) donne,

$$G = \frac{\pi r^3}{l} \sqrt{\frac{\pi M}{2RT}} (p_1 - p_2). \qquad (101)$$

Un calcul plus rigoureux conduit à des formules identiques à (99) et (101), sauf un facteur numérique voisin de l'unité, — égal d'après Knudsen à $\frac{8}{3\pi}$, — qu'il faut introduire au second membre de ces équations.

45. **Vérifications expérimentales. Manomètre moléculaire.** — On remarque en premier lieu que la formule (101) est en bon accord qualitatif avec les résultats obtenus par Knudsen aux très basses pressions. La masse débitée sous une chute de charge donnée, qui, au régime de Poiseuille, est proportionnelle à la pression moyenne, doit, aux pressions suffisamment basses pour que la formule (101) soit valable, devenir indépendante de la pression : c'est le phénomène du débit limite constant découvert par Knudsen. On peut, d'autre part, vérifier que, conformément à la relation (101), le débit limite est proportionnel à la troisième puissance du diamètre du tube, non à la quatrième comme au régime de Poiseuille. Enfin la nature du gaz n'intervient plus par l'intermédiaire du coefficient de viscosité η, mais seulement par la masse moléculaire M : le débit limite est proportionnel à la racine carrée de M.

La relation (101), qui représente fort bien les lois de l'écoulement limite, paraît même convenir en valeur absolue. Elle permet à priori de calculer le débit limite avec une précision très satisfaisante.

Lorsqu'on fait le vide dans un certain volume avec une pompe à débit notable, le tube qui connecte l'appareil à vider à la pompe oppose au passage du gaz une certaine résistance qui, pour les pressions suffisamment

faibles, se déduit de la formule (101). Cette résistance est proportionnelle à $\frac{l}{r}$, et l'on devra choisir le tube de connexion de telle sorte que le débit limite qui lui correspond soit comparable à celui de la pompe : dans le cas contraire, on perdrait tous les avantages de rapidité que donnent les pompes modernes. On est ainsi conduit, avec les pompes très rapides (voir paragraphe 50), à choisir des canalisations de vide dont le diamètre est, au premier abord, surprenant : avec une pompe moléculaire de Gaede par exemple, une canalisation de vide de 1 mètre doit avoir un diamètre intérieur de 20 millimètres au moins ; l'accroissement du diamètre est, d'après la formule (101), beaucoup plus important que la diminution de la longueur.

La formule (99) peut être utilisée pour la mesure des très basses pressions, égales ou inférieures à quelques millièmes de millimètre de mercure : pour ces pressions la jauge de Mac Leod ne fournit plus de résultats très sûrs, à cause de la tension de vapeur du mercure qui vient s'ajouter à celle du gaz résiduel. Pour plus de généralité, nous écrirons la formule sous la forme

$$B = Kup\sqrt{\frac{M}{RT}} \qquad (102)$$

en désignant par K une constante. Le manomètre moléculaire de Dushman, qui utilise cette formule, comprend : 1° un disque horizontal suspendu à une fibre de quartz, dont la constante de torsion est C, et portant un miroir destiné à mesurer l'angle dont il a tourné ; 2° un disque parallèle au premier, placé à quelques millimètres en dessous, et animé d'une vitesse de rotation constante, assez élevée et connue, autour d'un axe situé dans le prolongement du fil de suspension. Si tout l'appareil est

placé dans un gaz très raréfié[1], c'est-à-dire si la formule ci-dessus est applicable, on peut calculer le moment total des forces moléculaires exercées par le disque mobile sur le disque fixe. La formule (102) donne en effet la force exercée par l'unité de surface du disque mobile, prise en un point où la vitesse linéaire est u, sur le système fixe suspendu à la fibre de quartz. Si ω est la vitesse angulaire du disque mobile, et r la distance d'un point de ce disque à l'axe de rotation, la somme des moments des forces moléculaires sera donc

$$H = \int_0^r r \cdot K \cdot \omega r p \sqrt{\frac{M}{RT}} 2\pi r dr = \frac{K\pi r^4 \omega p}{2} \sqrt{\frac{M}{RT}}.$$

Le disque supérieur tourne d'un angle α défini par l'égalité

$$C\alpha = \frac{K\pi r^4 \omega p}{2} \sqrt{\frac{M}{RT}}.$$

Cette relation permet de mesurer la pression p par l'angle de rotation α, à condition de maintenir constante la vitesse de rotation du disque inférieur. Elle nécessite, en principe, un étalonnage, mais peut-être n'y aurait-il pas grande difficulté à obtenir une valeur suffisamment exacte de la constante K pour transformer l'appareil en un manomètre absolu. La sensibilité dépend de la vitesse de rotation du disque inférieur et lui est proportionnelle : elle permet d'atteindre le millième de barye (millionième de millimètre de mercure[2]).

1. La rotation du disque inférieur dans le vide est obtenue par l'action d'un champ magnétique tournant sur un aimant lié au disque.

2. Le même montage permet, aux pressions plus élevées, de mesurer en valeur absolue le coefficient de viscosité du gaz : la méthode est susceptible d'une très grande précision.

46. **Effusion des gaz.** — On appelle ainsi le passage progressif d'un gaz à travers une petite ouverture pratiquée en mince paroi dans l'enveloppe qui contient le gaz. Si la pression du gaz est assez forte pour que le libre parcours moyen des molécules soit petit par rapport aux dimensions de l'ouverture, l'effusion se fait suivant des lois que l'hydrodynamique permet de prévoir et que l'expérience confirme : il se forme une veine gazeuse qui pénètre dans l'espace extérieur, et le volume débité, sous pression constante, varie en raison inverse de la racine carrée de la densité du gaz (loi de Graham). Si la pression d'écoulement surpasse suffisamment la contre-pression extérieure, cette dernière n'intervient pas, et le débit en masse est simplement proportionnel à la pression d'écoulement.

Quand les pressions, de part et d'autre de l'ouverture, diminuent suffisamment pour que le parcours moyen des molécules devienne comparable aux dimensions de l'ouverture, les lois de l'écoulement s'altèrent complètement. Les formules de l'hydrodynamique classique deviennent impuissantes à les expliquer, et la veine gazeuse disparaît. La théorie cinétique permet au contraire de rendre compte des faits, tout au moins aux pressions suffisamment basses pour que les parcours moyens soient très supérieurs au diamètre de l'ouverture : c'est le cas de l'effusion moléculaire, étudié encore par Knudsen, et où les chocs intermoléculaires ne jouent plus qu'un rôle négligeable.

Rappelons que le nombre des molécules qui frappent l'unité de surface de la paroi dans l'unité de temps est donné par la formule (9)

$$\nu = \frac{nC}{\sqrt{6\pi}}.$$

Si on supprime l'élément de paroi frappé, les molécules

vont traverser l'ouverture ainsi créée. Il passe de même en sens inverse

$$\nu' = \frac{n'C}{\sqrt{6\pi}}$$

molécules par seconde, en appelant n' la densité moléculaire dans l'espace extérieur. La masse totale écoulée par seconde à travers un élément de surface S sera donc

$$G = \frac{CS}{\sqrt{6\pi}}(\rho - \rho');$$

en désignant par ρ et ρ' les densités absolues des deux masses gazeuses. D'après les formules (13) et (15) on peut écrire aussi, en introduisant les pressions p et p'

$$G = (p - p')S\sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}.$$

Cette formule, que Knudsen a vérifiée quantitativement, montre que la masse débitée est maintenant proportionnelle à la différence des pressions et à la racine carrée de la masse moléculaire M. Le volume débité est en raison inverse de $\sqrt{M}$, comme aux fortes pressions. On retrouve une loi équivalente à celle de Graham, bien que le caractère de l'écoulement soit entièrement différent.

On peut appliquer les résultats précédents à la mesure des tensions maxima des vapeurs de certains liquides très peu volatils. Par exemple, la pression maximum de la vapeur de mercure aux températures ordinaires peut être mesurée en la faisant effuser à travers une petite ouverture dans un espace pratiquement vide, où on la condense par le froid. La détermination de la masse effusée permet de calculer p par la formule ci-dessus, puisque p' est nul. On trouve ainsi des résultats en bon accord avec des mesures directes plus anciennes, bien

que les pressions mesurées soient seulement de l'ordre du millième de millimètre de mercure.

47. Phénomènes radiométriques. Radiomètre de Crookes. — Nous avons toujours raisonné jusqu'ici sur des gaz très raréfiés à température uniforme. Si l'on crée dans le gaz des inégalités de température, on met en jeu la conductibilité calorifique, qui a été étudiée au Chapitre III. Si en outre la pression est très basse, les lois ordinaires de la conductibilité sont altérées profondément, et l'on rencontre certains phénomènes nouveaux que nous allons signaler.

Le plus anciennement connu consiste dans l'apparition des forces dites « radiométriques ». L'appareil connu sous le nom de radiomètre de Crookes (1870) est constitué par une ampoule de verre, à gaz très raréfié, contenant un moulinet très mobile à ailettes de mica. Ces ailettes ont été noircies sur une de leurs faces. Il suffit d'éclairer, même faiblement, le moulinet, pour le voir tourner dans un sens tel que les faces noircies des ailettes paraissent repoussées par la radiation. Au soleil la rotation est extrêmement rapide.

Les forces radiométriques, qui provoquent le mouvement, sont dues à un phénomène de conductibilité calorifique du gaz ; mais, par suite de la raréfaction, ce ne sont plus les lois normales de la conductibilité, avec son coefficient caractéristique, qui interviennent. Le libre parcours moyen est devenu de l'ordre des dimensions de l'ampoule, on ne peut plus parler d'un coefficient de conductibilité bien défini : la conductibilité a pris le caractère « moléculaire ». Voici dès lors le principe de l'explication. Les faces noircies des ailettes sont plus échauffées par le rayonnement que les faces opposées. Les molécules qui viennent les heurter emportent donc, en moyenne, une quantité de mouvement supérieure, et cet effet n'est pas compensé par les chocs intermoléeu-

laires, dont le nombre est devenu négligeable. La réaction qui en résulte sur les ailettes provoque leur rotation.

Pour un appareil donné, l'effet d'une radiation doit évidemment présenter un optimum pour une certaine pression : si la pression est trop élevée, les chocs entre molécules tendent à égaliser les échanges de quantités de mouvement entre le gaz et les deux faces des ailettes. Si elle est trop faible, le nombre des chocs contre les ailettes n'est plus suffisant pour les mettre en mouvement. En choisissant convenablement le gaz et sa pression, en suspendant la lame éclairée à un fil de torsion très délicat, on a pu transformer le radiomètre de Crookes en un instrument de mesure extrêmement sensible pour l'énergie rayonnante (Nichols). Nous n'insisterons pas ici sur ses applications.

48. **Manomètre absolu de Knudsen.** — Une étude quantitative soignée des phénomènes radiométriques a été faite par Knudsen. Elle consiste en principe à approcher d'une lame verticale suspendue à une balance de torsion une autre lame parallèle à la première et à température plus élevée. Si la pression est assez faible pour que le chemin moyen des molécules soit supérieur à la distance des lames, les forces radiométriques sont prépondérantes, et la lame échauffée exerce sur la lame froide une répulsion apparente. On peut établir par voie théorique la loi de ces répulsions.

Soit T_1 et T_2 les températures absolues des deux lames parallèles A_1, A_2, la seconde étant supposée à la même température que l'enveloppe qui contient le gaz raréfié. Il existe entre les lames, dans l'état d'équilibre, n_1 molécules par cm^3 dont une composante de vitesse est dirigée de A_1 vers A_2 et n_2 molécules par cm^3 dont une composante de vitesse est dirigée de A_2 vers A_1. Nous supposerons les vitesses de chacun des groupes de molécules distribuées suivant la loi de Maxwell. Les premières

possèdent une vitesse quadratique moyenne C_1 supérieure à la vitesse quadratique moyenne C_2 des secondes, puisqu'elles ont, au moment des chocs contre A_1, équilibré au moins partiellement leur température avec celle de A_1. Dans l'état stationnaire, les nombres de chocs par cm^2 et par seconde éprouvés par chacune des deux plaques sont nécessairement identiques, ce qui, d'après la formule (9), entraîne la relation

$$n_1C_1 = n_2C_2.$$

D'autre part, l'unité de surface perpendiculaire aux lames et située au bord du champ qui les sépare doit, au total, être traversée par une masse nulle. Si donc on désigne par n la densité moléculaire dans l'espace extérieur (où nous supposerons la vitesse quadratique moyenne égale à C_2), on a

$$n_1C_1 + n_2C_2 = nC_2$$

et par suite

$$n_1C_1 = n_2C_2 = \frac{nC_2}{2}.$$

La formule (11) nous montre dès lors que l'excès de la pression entre les lames sur la pression exercée sur l'autre face de la lame A_2 est

$$F = \frac{m}{3}(n_1C_1^2 + n_2C_2^2 - nC_2^2) = \frac{mnC_2^2}{6}\left(\frac{C_1}{C_2} - 1\right).$$

Admettons enfin, — c'est là l'hypothèse la plus hasardée, — que les molécules se mettent, au moment des chocs, en équilibre de température avec les lames A_1 et A_2, ou avec les parois de l'enveloppe. On peut alors écrire

$$\frac{C_1^2}{C_2^2} = \frac{T_1}{T_2}$$

et

$$F = \frac{p}{2}\left(\sqrt{\frac{T_1}{T_2}} - 1\right). \qquad (103)$$

La force de répulsion F ainsi que les deux températures T_1 et T_2 étant données par l'expérience, la formule (103) fait connaître en valeur absolue la pression p dans l'appareil ; d'où le nom de *manomètre absolu* que lui a donné Knudsen.

La formule (103) semble quantitativement vérifiée aux pressions les plus basses dans les divers appareils réalisés par Knudsen. La sensibilité peut être accrue dans une large mesure en augmentant suffisamment le rapport $\frac{T_1}{T_2}$; elle est suffisante pour permettre de mesurer des pressions de l'ordre du millième de barye. Il semble cependant plus prudent de faire quelques réserves sur la valeur absolue du coefficient de la pression dans l'équation (103). L'hypothèse faite sur l'égalisation des températures entre les molécules mobiles et les parois heurtées par elles n'a certainement pas une validité générale. Les molécules qui rebondissent dans le vide sur une paroi solide prendront ordinairement une température moyenne différente de celle de la paroi. Il faut faire intervenir un « coefficient de partage » qui complique notablement la théorie : mais nous ne pouvons insister ici sur cette délicate question.

49. **Conductibilité calorifique aux très basses pressions.** — Les mêmes difficultés se présentent dans les mesures de conductibilité calorifique aux très basses pressions (Smoluchowski, Knudsen,...), dont l'interprétation a donné lieu à de nombreuses discussions. Contentons-nous de signaler que les phénomènes présentent des caractères tout pareils à ceux que nous avons rencontrés dans les mesures de viscosité.

D'après la théorie de Maxwell, valable pour les pressions ordinaires, le coefficient de conductibilité doit, comme celui de viscosité, être indépendant de la pression (formule 34). C'est ce que l'expérience vérifie quand

la pression n'est pas trop basse. Si elle devient très faible, le coefficient de conductibilité diminue avec la pression, et le phénomène est à rapprocher de celui du glissement à la paroi dans l'étude de la viscosité. On a affaire, cette fois, à un saut brusque de température à la paroi. Le gaz, au voisinage de la paroi, a une température différente de celle-ci (la différence a pu atteindre jusqu'à 7° dans certaines expériences), de sorte que le gradient de température dans le gaz est plus petit que celui que l'on calculerait à partir des températures des parois elles-mêmes. Telle est la cause de la diminution apparente de conductibilité.

En réalité, aux très basses pressions, la notion même de coefficient de conductibilité perd toute signification précise, ainsi qu'il arrivait pour le coefficient de viscosité. Les chocs intermoléculaires ayant cessé de jouer un rôle appréciable vis-à-vis des chocs contre les parois, la théorie serait à reprendre sur des bases entièrement nouvelles.

Les essais qui ont été faits dans ce sens ne paraissent pas encore tout à fait satisfaisants : si l'on peut admettre en règle générale que les molécules heurtant une paroi sont diffusées par elle en tous sens, on n'a aucune indication certaine sur la grandeur et la répartition des vitesses après le choc. C'est la difficulté déjà signalée à propos du manomètre absolu.

Sans nous y arrêter davantage, signalons seulement une remarque intéressante de Knudsen, qui l'a conduit à des expériences ingénieuses. Si deux récipients A et B, reliés par un tube étroit sont à des températures inégales T_1 et T_2, l'équilibre thermodynamique correspond, si la raréfaction du gaz n'est pas trop grande, à l'égalité des pressions entre les deux récipients, c'est-à-dire, avec des notations analogues à celles du paragraphe précédent, à l'égalité

$$n_1 C_1^2 = n_2 C_2^2.$$

Si au contraire la raréfaction est très grande, de telle sorte que le passage du gaz à travers le tube ne puisse se faire que par le mécanisme de l'écoulement moléculaire, l'équilibre correspond à la condition nouvelle

$$n_1C_1 = n_2C_2,$$

qui exprime que la masse gazeuse qui traverse une section quelconque est nulle dans l'état stationnaire. Il en résulte que les pressions en A et en B ne sont plus identiques. Si on les désigne par p_1 et p_2, on a, à cause de la dernière égalité,

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{C_1}{C_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}.$$

Cette conséquence est vérifiable expérimentalement. En chauffant localement à une de leurs extrémités des tubes capillaires fins groupés en série ou des tampons poreux séparant des récipients où le gaz est très raréfié, on a pu y produire des différences de pression atteignant plusieurs millimètres de mercure. Si le chauffage est modéré et si la pression reste partout très faible, la formule obtenue est vérifiée quantitativement.

50. Pompe moléculaire et pompe à diffusion. — Gaede a fait une application intéressante des propriétés des gaz très raréfiés. Il a construit une pompe moléculaire capable de réaliser rapidement un vide très élevé. Le principe est le suivant :

Un cylindre mobile tourne très rapidement autour de son axe dans une enveloppe cylindrique fixe très rapprochée de la surface mobile. En deux points A et B de l'enveloppe sont pratiquées des ouvertures où débouchent des tubes dont l'un communique avec l'appareil à vider, l'autre avec un espace où l'on a fait un vide préliminaire de quelques dixièmes de millimètre. La rotation du cylindre intérieur se fait de A vers B. Tant que la vitesse

du tambour mobile est assez modérée pour être négligeable vis-à-vis des vitesses moléculaires, les molécules qui sortent du tube A et celles qui sortent du tube B tendent à échanger leur quantité de mouvement indépendamment de la rotation du tambour, et il n'y a aucun gradient de pression le long du pourtour des deux cylindres. Si, au contraire, la vitesse linéaire périphérique du tambour devient comparable à celle des molécules, (quelques centaines de mètres à la seconde), si en même temps la pression est assez abaissée pour que les chocs contre les parois jouent le rôle essentiel, les molécules sortant de A sont, par leur rebondissement sur le tambour, entraînées vers B, celles qui sortent de B sont retardées dans leur marche vers A. Il s'établit entre A et B une chute moléculaire de pression, analogue à celle qui existe aux vides très élevés entre les extrémités d'un tube capillaire à travers lequel coule un gaz : seulement, ici, c'est le mouvement des parois qui crée la chute de pression et non la chute de pression qui tend à provoquer le mouvement de la paroi.

L'efficacité de ce principe est démontrée par l'expérience. L'appareil peut réaliser des vides d'un millionième de millimètre de mercure. Il fonctionne même si le gaz renferme une vapeur, par exemple de la vapeur d'eau, qui se trouve entraînée avec le gaz. Enfin sa rapidité est remarquable ; elle est, bien entendu, fonction du vide préliminaire. La canalisation de vide doit, suivant une remarque faite plus haut (p. 126), être assez large pour utiliser au mieux le pouvoir d'aspiration de la pompe.

La pompe à diffusion de Gaede et la pompe à condensation de Langmuir sont également des applications intéressantes des propriétés des gaz très raréfiés. Dans la première (fig. 4), un jet de vapeur de mercure, obtenu par l'ébullition du métal sous basse pression, parcourt le tube AB. Le récipient à vider est mis en communication

en F avec l'espace DD qui entoure AB ; EE est un manchon d'eau froide destiné à condenser la vapeur. La coupure CC sert à l'entraînement de l'air par le jet de vapeur. La diffusion de l'air à travers cette coupure n'est pas empêchée par l'échappement de la vapeur, car celle-ci vient se condenser sur la paroi froide.

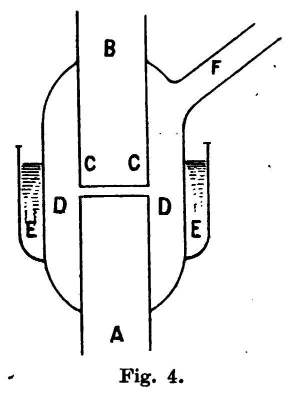


Fig. 4.

Dans la seconde (fig. 5) le jet de vapeur de mercure sort de A et vient se condenser sur la paroi du tube B, refroidi par le manchon d'eau EE. Le récipient à vider est connecté en F, et le gaz est entraîné en C dans le vide créé par une pompe préliminaire. Un avantage de cet appareil sur le précédent est que le gaz à entraîner s'écoule dans le sens même du jet de vapeur de mercure, et n'est pas obligé de surmonter la résistance de ce jet.

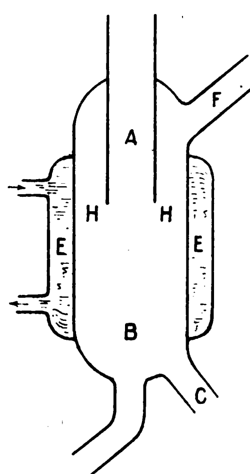


Fig. 5.

L'efficacité de ces pompes, surtout de la seconde, est surprenante. Pour celle-ci, le débit est de plusieurs litres à la seconde. Le vide atteint n'est limité que par la qualité du vide préliminaire, qui doit être au plus de quelques

dixièmes de mm. de mercure. Pour se débarrasser de la vapeur de mercure résiduelle, un récipient intercalé entre le vase à vider et la pompe est plongé dans la neige carbonique ou l'air liquide. La rapidité de fonctionnement est deux ou trois fois plus grande que celle de la pompe moléculaire à rotation de Gaede. D'après Langmuir, toute l'efficacité du dispositif provient de la remarque suivante : si le jet de vapeur de mercure sortant de A n'était pas immédiatement refroidi en HH, les molécules de mercure, rebondissant sur les parois du tube B (c'est-à-dire se réévaporant instantanément), tendraient en partie à remonter vers F par réflexion diffuse, empêchant ainsi, dans une certaine mesure, la sortie des molécules du gaz à entraîner. Au contraire, la condensation en H a pour effet de laisser le chemin libre aux molécules du gaz, qui peuvent ainsi venir subir l'action d'entraînement du jet de vapeur issu de A.

Chapitre X

LARGEUR DES RAIES SPECTRALES

51. Visibilité des franges d'interférence. — Supposons que la longueur d'onde propre λ_0 des radiations émises par les particules d'un gaz lumineux soit la même pour toutes les particules. Si l'on fait abstraction des mouvements des particules, la lumière émise sera rigoureusement monochromatique, et les franges d'interférence que la source est capable de produire seront d'une netteté parfaite, quelle que soit la différence de marche. Si au contraire les radiations émises ne sont pas tout à fait homogènes, — et nous verrons que les mouvements des particules suffisent à altérer cette homogénéité — la lumière émise, observée au spectroscope, ne donnera plus une raie infiniment fine[1], mais une raie d'une certaine largeur. Dès lors la visibilité des franges d'interférence dépendra de la différence de marche. Aussi bonne que dans le cas limite précédent, quand la différence de marche est très faible, elle diminuera quand la différence de marche angmentera, par suite de l'empiétement progressif des systèmes de franges produits par les diverses portions de la raie employée. Pour une différence de marche suffisamment grande, les minima et les maxima d'intensité finiront par se confondre et la visibilité deviendra nulle, Il est clair que la loi de décroissance de la visibilité dépend de la loi de répartition des intensités

1. En négligeant, bien entendu, les effets de diffraction dus au spectroscope.

lumineuses dans la raie utilisée, et que l'étude expérimentale de la visibilité donnera des renseignements sur cette loi de répartition, et par suite sur la cause qui a donné à la raie une certaine largeur. Si cette cause est le mouvement moléculaire, on aura ainsi un moyen indirect d'étudier ce mouvement.

Nous allons d'abord rappeler les principaux résultats relatifs à la visibilité des franges. Nous calculerons ensuite la répartition d'intensité dans une raie, que l'on peut déduire de la théorie cinétique des gaz. Enfin nous confronterons les résultats de la théorie avec les données expérimentales.

Si l'on fait interférer deux radiations monochromatiques de même fréquence ν et de même amplitude a, présentant une différence de phase θ, on peut, en désignant la phase de la première par φ, représenter la vibration résultante par

$$a\cos\varphi + a\cos(\varphi + \theta) = 2a\cos\frac{\theta}{2}\cos\left(\varphi + \frac{\theta}{2}\right)\cdot$$

L'intensité résultante est

$$I = 4a^2\cos^2\frac{\theta}{2} = 4a^2\cos^2\frac{\pi\delta}{V}\nu, \qquad (104)$$

en désignant par δ la différence de marche des deux rayons interférents et par V la vitesse de la lumière. Dans ces conditions, les minima d'intensité, que l'on obtient pour les différences de marche multiples impairs de la demi-longueur d'onde

$$\lambda_0 = \frac{V}{\nu}$$

sont tous rigoureusement nuls, et la visibilité des franges est indépendante de la différence de marche.

Si, au contraire, la radiation utilisée n'est pas rigoureusement monochromatique, on divisera la raie en por-

tions très étroites correspondant chacune à un intervalle très petit de fréquence $d\nu$. Pour chacune de ces portions, l'intensité des franges d'interférence sera donnée par une expression analogue à (104) dans laquelle a^2 sera devenu une fonction de la fréquence ν. L'intensité totale résultante des franges observées sera donc

$$\int \mathrm{I}d\nu = 4\int a^2 \cos^2\frac{\pi\delta\nu}{\mathrm{V}}\,d\nu. \qquad (105)$$

Le résultat obtenu et, par conséquent, la visibilité des franges dépendront de l'expression de a^2 en fonction de ν.

Examinons le cas simple, — dont nous verrons tout à l'heure l'intérêt, — d'une raie de largeur finie, mais d'intensité uniforme, comprise entre les radiations de fréquence ν_1 et ν_2. Le milieu de la raie correspond à la fréquence ν_0 et à la longueur d'onde λ_0. Si λ_1 et λ_2 désignent les longueurs d'onde correspondant aux deux bords, la largeur de la raie est $\nu_2 - \nu_1$ dans l'échelle des fréquences et $\lambda_1 - \lambda_2 = 2\varepsilon$ dans celle des longueurs d'onde. Ces deux largeurs sont d'ailleurs reliées entre elles par la relation

$$\frac{\nu_1 - \nu_2}{\nu_0} = \frac{2\varepsilon}{\lambda_0}, \qquad (106)$$

exacte au second ordre près.

Dans le cas actuel, le calcul de l'intégrale qui figure dans (105) est immédiat, puisque a^2 est constant. On trouve aisément

$$\int \mathrm{I}d\nu = 2a^2(\nu_2 - \nu_1)\left[1 + \frac{\sin\frac{\pi\delta}{\mathrm{V}}(\nu_2 - \nu_1)}{\frac{\pi\delta}{\mathrm{V}}(\nu_2 - \nu_1)}\cos\frac{2\pi\delta}{\mathrm{V}}\nu_0\right].$$

Si la raie est assez fine pour que la largeur $\nu_2 - \nu_1$ puisse être traitée comme un infiniment petit, la formule obte-

nue, comme on le voit immédiatement, se confond de nouveau avec la formule (104) ; la visibilité est indépendante de la différence de marche δ.

Dans le cas contraire, le facteur

$$\alpha = \frac{\sin \frac{\pi\delta}{V}(\nu_2 - \nu_1)}{\frac{\pi\delta}{V}(\nu_2 - \nu_1)} \tag{107}$$

ne peut plus se confondre avec l'unité, et c'est lui qui règle la visibilité des franges. Tant que la différence de marche δ est seulement d'un petit nombre de longueurs d'onde, en d'autres termes tant que l'ordre d'interférence

$$p = \frac{\delta}{\lambda_0}$$

est un nombre entier assez faible, le facteur α peut se confondre avec l'unité, et la visibilité est aussi bonne que si la raie était infiniment fine ; les minima d'intensités sont parfaitement noirs. Si au contraire l'ordre d'interférence p augmente assez pour que, dans l'expression de α, l'argument du sinus devienne égale à π, l'intensité des franges devient uniforme, ce qui revient à dire qu'elles disparaissent totalement. Dans l'intervalle, pour un ordre d'interférence quelconque, le rapport de l'intensité d'un minimum à celle d'un maximum est

$$\frac{J_2}{J_1} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}. \tag{108}$$

On tire de là

$$\alpha = \frac{J_1 - J_2}{J_1 + J_2}.$$

Cette expression est celle qui a été choisie conventionnellement par Michelson comme mesure de la visibilité

des franges. Elle décroît de 1 à 0 quand l'ordre d'interférence croît depuis zéro jusqu'à la valeur critique définie ci-dessus.

52. Théorie de la largeur des raies spectrales. — Considérons les molécules d'une source lumineuse comme des sphères élastiques, et admettons que les radiations émises par chacune d'elles aient la même fréquence, que nous appellerons leur fréquence propre. Deux causes principales interviendront pour donner à la raie émise une certaine largeur :

1° Les trains d'onde émis seront limités par les chocs mutuels des molécules qui changeront à chaque instant suivant les lois du hasard leur phase et leur amplitude. En décomposant les vibrations émises par la série de Fourier, on sera amené à une répartition d'intensité qui ne sera plus rigoureusement monochromatique. Cette cause d'élargissement des raies est d'autant plus importante que les parcours libres des molécules sont plus petits, c'est-à-dire que la pression est plus élevée. Dans les tubes de Geissler à gaz raréfiés, les chemins moyens sont assez grands pour que l'on soit en droit de négliger cet effet. Nous n'en tiendrons donc pas compte dans l'étude actuelle[1].

2° Une autre cause d'élargissement de la raie, qui subsiste à toute pression, est le mouvement même des molécules. C'est celle que nous allons étudier de plus près.

On sait qu'une radiation monochromatique émise par une source en mouvement change en apparence de fré-

1. Aux basses pressions qui existent dans les tubes de Geissler, l'écart moyen des molécules est suffisamment grand pour que l'on puisse négliger aussi l'action produite par le champ électrique des molécules sur les vibrations émises par les autres (effet Stark).

quence si la source s'éloigne ou se rapproche de l'observateur. Si u désigne la vitesse de la source, comptée positivement si la source se dirige vers l'observateur, la fréquence modifiée est

$$\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{u}{V}\right). \qquad (109)$$

On peut dire aussi que la variation relative de longueur d'onde est, au second ordre près, $\frac{u}{V}$. C'est là le principe de Doppler-Fizeau, qui a été vérifié directement en acoustique comme en optique.

Or, les molécules d'un gaz lumineux participent à son agitation thermique : celles qui s'approchent de l'observateur émettent, en apparence, une radiation de longueur d'onde inférieure à la longueur d'onde propre, celles qui s'éloignent émettent une radiation de longueur d'onde supérieure, celles enfin qui se déplacent à angle droit de la direction de l'observateur émettent la longueur d'onde propre non modifiée.

Cherchons à calculer la largeur de la raie qui doit prendre naissance. Si toutes les particules avaient la même vitesse v, la largeur, évaluée dans l'échelle des fréquences, serait évidemment, d'après (109)

$$\nu_2 - \nu_1 = 2\frac{\nu_0 v}{V}.$$

Dans l'échelle des longueurs d'onde la demi-largeur ε serait, d'après (106), donnée par

$$\frac{\varepsilon}{\lambda_0} = \frac{v}{V}.$$

De plus, la raie élargie serait d'intensité uniforme et limitée nettement sur son bord, puisque la répartition des vitesses moléculaires est homogène dans toutes les directions.

Les résultats du paragraphe 51 sont donc directement applicables. La visibilité α des franges (équation 107) prend ici la forme

$$\alpha = \frac{\sin 2\pi p \frac{v}{V}}{2\pi p \frac{v}{V}}.$$

Admettons, pour fixer les idées, avec lord Rayleigh, que la limite de visibilité soit atteinte quand le rapport d'un minimum à un maximum est $\frac{J_2}{J_1} = 0{,}95$. La visibilité α prend alors, d'après (108), la valeur $0{,}025 = \frac{1}{40}$. Cette valeur est si voisine de zéro, que l'argument du sinus dans la formule (107) est pratiquement égal à π, ce qui conduit pour l'ordre d'interférence p correspondant à la visibilité limite, à l'expression

$$p = \frac{V}{2v} = 0{,}5 \frac{\lambda_0}{\varepsilon}.$$

Si l'on se rappelle maintenant que la vitesse moyenne v des molécules est reliée à la température et à la masse moléculaire par les relations (8 *bis*) et (15), on peut écrire

$$v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}.$$

La largeur de la raie est dès lors définie par la relation

$$\frac{\varepsilon}{\lambda_0} = A\sqrt{\frac{T}{M}}, \qquad (110)$$

en désignant par A la constante.

$$A = \frac{1}{V}\sqrt{\frac{8R}{\pi}} = 4{,}85 . 10^{-7}.$$

L'ordre d'interférence limite sera par suite

$$p = 1{,}03.10^6 \sqrt{\frac{M}{T}}. \qquad (111)$$

On peut, avec lord Rayleigh, améliorer la théorie, en ne supposant plus les vitesses des particules lumineuses égales toutes à leur vitesse moyenne v, mais réparties autour d'elle suivant la loi de distribution de Maxwell. Les composantes de vitesse d'une particule perpendiculairement à la direction d'observation ne jouent aucun rôle. Les particules dont la composante de vitesse dans la direction d'observation est comprise entre u et $u + du$ sont, d'après la formule (5), en nombre

$$dn_1 = n \sqrt{\frac{hm}{\pi}} e^{-hmu^2} du$$

par centimère cube. A l'intervalle de vitesse du correspond un intervalle de fréquence $d\nu$, de sorte que si, dans l'équation (105), on prend u comme variable indépendante, il faudra poser, en représentant par b une constante et en utilisant la formule (8),

$$a^2 d\nu = be^{-hmu^2} du = be^{-\frac{4u^2}{\pi v^2}} du. \qquad (112)$$

La répartition d'intensité dans les franges est donc donnée, d'après (105) et (109), par l'expression

$$\int I d\nu = 4b \int_{-\infty}^{+\infty} \cos^2 \left[\frac{\pi\delta\nu_0}{V}\left(1 + \frac{u}{V}\right)\right] e^{-\frac{4u^2}{\pi v^2}} du.$$

Le calcul se fait aisément en remarquant que

$$2\cos^2 \left[\frac{\pi\delta\nu_0}{V}\left(1 + \frac{u}{V}\right)\right] = 1 + \cos \left[\frac{2\pi\delta\nu_0}{V}\left(1 + \frac{u}{V}\right)\right]$$

$$= 1 + \cos\frac{2\pi\delta\nu_0}{V} \cos\frac{2\pi\delta\nu_0 u}{V^2} - \sin\frac{2\pi\delta\nu_0}{V} \sin\frac{2\pi\delta\nu_0 u}{V^2}.$$

Le dernier terme, qui contient une fonction impaire de u, donne une intégrale nulle. Les deux premiers donnent des intégrales classiques (voir la Note 1 à la fin du volume), et l'on est conduit finalement au résultat

$$\int I d\nu = \pi b v \left[1 + e^{-\pi \left(\frac{\pi p v}{2V}\right)^2} \cos \frac{2\pi\delta\nu_0}{V} \right].$$

On peut dès lors continuer le raisonnement comme dans le cas, étudié au premier paragraphe, d'une raie à répartition d'intensité uniforme. Tant que l'ordre d'interférence p reste faible, l'exponentielle peut se confondre avec l'unité, et l'on retombe sur le cas de la visibilité optimum, égale à l'unité. Si l'ordre d'interférence est quelconque, la visibilité est, par analogie avec le cas déjà étudié,

$$\alpha = e^{-\pi \left(\frac{\pi p v}{2V}\right)^2}. \qquad (113)$$

L'ordre d'interférence correspondant à la visibilité limite, pour laquelle les franges semblent disparaître, dépend de la valeur admise pour la visibilité à ce moment. Lord Rayleigh fait le calcul en admettant $\alpha = \frac{1}{40}$ et l'on trouve ainsi

$$p = 0{,}690 \frac{V}{v} = 1{,}42.10^6 \sqrt{\frac{M}{T}}. \qquad (114)$$

Fabry et Buisson admettent comme limite de visibilité $\alpha = \frac{1}{16}$, ce qui conduit à l'ordre d'interférence limite

$$p = 1{,}22.10^6 \sqrt{\frac{M}{T}}. \qquad (115)$$

La comparaison du résultat de Lord Rayleigh avec la formule (111), obtenue dans l'hypothèse d'une raie à répar-

tition d'intensité uniforme, et pour la même visibilité limite, montre la modification produite par l'introduction de la loi de distribution des vitesses de Maxwell. Elle ne porte, comme dans tous les cas analogues, que sur le coefficient numérique de la formule finale.

Remarquons, pour conclure, que, dans le cas actuellement étudié, la « largeur » de la raie spectrale ne peut plus être définie avec précision. D'après (112) et (109), la répartition des intensités dans la raie est donnée par la relation

$$a^2 = a_0^2 e^{-\frac{4u^2}{\pi v^2}},$$

dans laquelle a_0 représente une constante. On peut, dans cette formule, introduire les intensités i et i_0, qui sont proportionnelles aux carrés des amplitudes. D'autre part, si λ_0 désigne la longueur d'onde correspondant au centre de la raie, $\lambda_0 + x$ la longueur d'onde correspondant à un point quelconque de la raie, l'application du principe de Doppler donne immédiatement, comme nous le savons,

$$\frac{x}{\lambda_0} = \frac{u}{V}.$$

La loi de répartition des intensités en fonction de la longueur d'onde est donc de la forme

$$i = i_0 e^{-Kx^2} \qquad (116)$$

en posant

$$K = \frac{4V^2}{\pi \lambda_0^2 v^2}.$$

La courbe représentative de la formule (116) a la forme en cloche donnée par la figure (6). Cette forme est entièrement définie par la connaissance du seul coefficient K. On peut, par convention, désigner sous le nom de largeur de la raie la différence 2ε des abscisses des

deux points C et D pour lesquels l'intensité est la moitié de l'intensité maximum i_0. On trouve ainsi aisément

$$\frac{\varepsilon}{\lambda_0} = 0,74\frac{v}{V} = 2,58.10^{-7}\sqrt{\frac{T}{M}}.$$

au lieu de la relation (110) qui était valable pour une raie uniforme.

53. Expériences de Fabry et Buisson. — Les expériences de Michelson avaient déjà apporté des vérifications intéressantes de la théorie. Mais nous signalerons seulement les résultats plus complets et plus récents de Fabry et Buisson, qui ont pu contrôler avec une précision remarquable certaines conséquences de l'hypothèse cinétique.

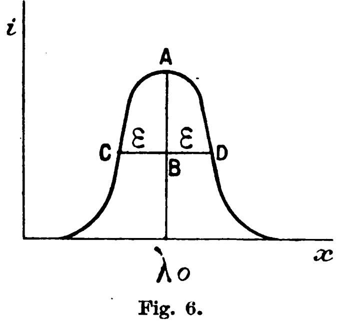


Fig. 6.

L'appareil utilisé est un interféromètre à lames semi-argentées, dont la distance peut s'élever jusqu'à plusieurs décimètres. On fait croître l'ordre d'interférence jusqu'à ce que les franges cessent d'être visibles, et on détermine ainsi directement l'ordre d'interférence limite. La source lumineuse était un tube de Geissler placé dans un bain liquide permettant de connaître sa température. Les gaz étudiés ont été les gaz rares monoatomiques de l'atmosphère (hélium, néon, krypton) et aussi certains gaz usuels tels que l'hydrogène.

Les résultats obtenus peuvent se résumer, pour les premiers gaz, par le tableau suivant, dans lequel figurent les ordres d'interférence limites, observés à la température ordinaire, les ordres d'interférence calculés par la

formule théorique (115), enfin ceux observés quand le tube de Geissler est plongé dans l'air liquide, et le rapport de ces derniers nombres aux précédents.

Gaz	Masse atom.	Long. d'onde	Tempér. ordinaire		Air liquide	$\frac{p'}{p}$
			p observé	p calculé	p' observé	
—	—	—	—	—	—	—
Helium .	4	5876	144000	144000	241000	1,66
Néon . .	20	5852	324000	321000	515000	1,60
Krypton.	83	5570	600000	597000	950000	1,58

La vérification est tout à fait satisfaisante, en admettant, dans chaque cas, pour le gaz lumineux, une température égale à la température ambiante, et une masse de la particule vibrante égale à la masse de l'atome.

Des résultats analogues sont obtenus dans le cas de l'hydrogène, la masse de la particule vibrante étant encore celle de l'atome, qui est, ici, distincte de celle de la molécule.

Ainsi les raies étudiées paraissent être, dans tous les cas étudiés, d'origine atomique. Et il ne semble pas qu'il y ait lieu de faire intervenir, comme on a voulu quelquefois le faire, une température d'incandescence ou de luminescence différente de celle du tube de Geissler lui-même.

Si la variation de visibilité avec la température se faisait en conformité parfaite avec la théorie, c'est-à-dire en raison inverse de la racine carrée de la température absolue, les nombres de la dernière colonne du tableau ci-dessus devraient avoir la valeur commune 1,73. Les petites différences observées peuvent tenir à un léger excès de la température à l'intérieur des tubes sur la température extérieure.

L'ensemble des résultats paraît donc tout à fait en accord avec la théorie. Les expériences ont de plus fait connaître des sources lumineuses particulièrement mono-

chromatiques ; la raie de longueur d'onde 5570 angströms, qui appartient au krypton, permet d'atteindre, quand le tube est dans l'air liquide, des ordres d'interférence voisins de 1 million. La limite de visibilité est atteinte pour une différence de marche de 53 centimètres, la plus grande qui ait été observée jusqu'à ce jour.

Nous terminerons par la remarque suivante. D'après le tableau ci-dessus la concordance quantitative entre l'expérience et la formule (115) a lieu au centième près. On ne peut cependant pas en conclure jusqu'à nouvel ordre que la loi de distribution de Maxwell, sur laquelle est fondée la déduction de la formule (115), soit vérifiée avec cette même approximation. Il ne faut pas oublier en effet que la formule (115) suppose en plus que la visibilité limite est de $\frac{1}{16}$. La comparaison avec le résultat de Lord Rayleigh, donné par la formule (114), et obtenu en admettant une autre limite de visibilité, montre que le coefficient numérique de la relation que l'on cherche à vérifier ne peut pas être considéré comme connu avec certitude à plus de 10 % près.

Il serait intéressant, et sans doute possible, de compléter la vérification par une étude photométrique détaillée de la variation de visibilité avec l'ordre d'interférence, ce qui permettrait de faire un contrôle complet de la loi de variation (113). En d'autres termes, au lieu de se contenter de chercher si la courbe de la figure (6) s'arrête bien à la distance du maximum prévue par la théorie, on chercherait à retrouver par l'expérience le détail de sa forme. On aurait ainsi obtenu une vérification très intéressante de la loi de distribution des vitesses de Maxwell, valable non seulement en valeur relative, mais en valeur absolue.

CHAPITRE XI

LES CONSTANTES MOLÉCULAIRES. TABLEAUX NUMÉRIQUES

Nous résumerons dans ce chapitre les résultats numériques obtenus dans le domaine moléculaire, et nous y joindrons quelques tableaux de nombres qui se rattachent aux questions étudiées dans les chapitres précédents.

54. **Constante d'Avogadro.** — Cette constante N (nombre de molécules par molécule-gramme) a pu être déterminée d'abord à partir de la formule de Van der Waals (Chapitre II). Comme il a été expliqué page 43, on se servira des deux équations (19) et (22), que l'on peut écrire, en désignant par V le volume moléculaire,

$$b = \frac{2}{3}\pi\sigma^3 N$$

$$l = \frac{V}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 N}.$$

On obtiendra à la fois le nombre cherché N et le diamètre moléculaire σ. Le calcul fait pour l'argon[1] a donné.

$$N = 62.10^{22}$$
$$\sigma = 2{,}85.10^{-8}\text{cm}.$$

La constante N a été déterminée depuis par un grand nombre de méthodes précises et concordantes.

1° Les expériences fondées sur l'étude des émulsions

1. Gaz monoatomique auquel les formules s'appliquent avec plus de vraisemblance.

et sur le mouvement brownien (Ch. VII) ont fourni plusieurs valeurs indépendantes de N. Nous rappellerons les nombres de Perrin :

Répartition des grains en hauteur.	$68{,}3.10^{22}$
Agitation de translation.	68,8
Agitation de rotation.	65
Diffusion	69

2° Le mouvement brownien dans les gaz, et surtout le mouvement d'une particule sphérique électriquement chargée dans un champ électrique, ont conduit aussi à des mesures précises. La moyenne des résultats de Millikan et Fletcher (page 108)

$$N = 60{,}6.10^{22}$$

est nettement inférieure aux nombres de Perrin, sans que la cause du désaccord soit complètement élucidée.

3° Certains phénomènes provenant de la répartition irrégulière des molécules permettent d'atteindre la valeur de N. Nous citerons :

l'opalescence critique (voir p. 117) qui a donné le nombre 75.10^{22};

le bleu du ciel (formule de Lord Rayleigh) qui a donné le nombre 60.10^{22}.

4° L'étude des rayons α des corps radioactifs a fourni quatre méthodes distinctes pour mesurer N. On peut d'abord déterminer la charge positive totale des particules émises pendant un certain temps. Il suffit dès lors de les compter pour avoir leur charge individuelle e et par suite leur nombre N par molécule-gramme. La charge totale se mesure au cylindre de Faraday. Le décompte des particules se fait, soit en utilisant leur pouvoir ionisant sur les gaz et en comptant le nombre d'impulsions que reçoit un électromètre convenablement monté, soumis à l'action du rayonnement (Rutherford et Geiger),

soit en comptant le nombre des scintillations d'un écran phosphorescent illuminé par les rayons (Regener). Les nombres trouvés ont été

62.10^{22} (Rutherford et Geiger),
$60{,}5.10^{22}$ (Regener).

La mesure de la charge totale transportée par les rayons α peut se remplacer avantageusement par la mesure de la masse totale d'hélium produite : on sait en effet que l'hélium est précisément formé par les particules α elles-mêmes. On a trouvé ainsi

$63{,}10^{22}$ (Rutherford et Boltwood)
65.10^{22} (Mme Curie).

On a pu mesurer le temps au bout duquel la radioactivité du radium tombe à moitié de sa valeur initiale. Cette période est de 2000 ans. La valeur de N qui s'en déduit est

$$71.10^{22}.$$

Enfin la chaleur dégagée par le radium a permis de calculer l'énergie cinétique totale des particules α émises et par suite leur nombre. Le résultat est

$$62.10^{22}.$$

5° L'étude de la répartition de l'énergie dans le spectre du corps noir (Planck) a fourni le nombre

$$60{,}6.10^{22}.$$

Les formules de répartition que l'expérience vérifie font en effet intervenir, comme la formule (75) de la page 89, la constante k de Boltzmann et, par suite, la constante d'Avogadro. La même équation (75) montre que l'on obtiendra en même temps que N, la constante h de Planck connue sous le nom de *quantum d'action*, qui joue un rôle essentiel dans la théorie des quanta.

Nous admettrons, comme valeur la plus vraisemblable de N le nombre

$$N = 65.10^{22},$$

qui est la moyenne des meilleures déterminations, et qui est sans doute exact à quelques centièmes près. Il est probable que cette constante fondamentale ne tardera pas à être connue avec une précision de l'ordre du millième.

55. **Principales constantes moléculaires.** — En admettant pour la valeur de la constante des gaz parfaits rapportée à une molécule-gramme le nombre

$$R = 8{,}32.10^{7} \quad \text{C. G. S.},$$

on trouve d'abord pour la constante des gaz rapportée à une molécule (constante de Boltzmann)

$$k = \frac{R}{N} = 12{,}8.10^{-17}.$$

En adoptant d'autre part pour volume moléculaire dans les conditions normales le nombre 22 400 cm³, on trouve comme densité moléculaire pour tous les gaz parfaits dans les conditions normales

$$n = \frac{N}{22\,400} = 2{,}90.10^{19}.$$

L'énergie cinétique d'une molécule à 0° est (formule 16):

$$\frac{mC^2}{2} = \frac{3}{2}k \times 273 = 5{,}24.10^{-14} \text{ ergs}.$$

L'accroissement de cette énergie par degré centigrade est (formule 16) ;

$$\alpha = \frac{3}{2}k = 18{,}2 \ 10^{-17} \text{ ergs}.$$

Les masses des atomes et des molécules s'obtiennent en divisant la masse atomique ou moléculaire correspondante par la constante d'Avogadro.

Les masses moléculaires M de quelques gaz et les masses *m* des molécules correspondantes sont contenues dans le tableau suivant.

NATURE DU GAZ	M	$m.10^{24}$ gr.
Hydrogène H^2	2,016	3,1
Oxygène O^2.	32,00	49,2
Azote N^2.	28,02	43,1
Argon Ar.	39,88	61,3
Helium He.	3,99	6,1
Oxyde de Carbone CO . .	28,00	43,1
Gaz carbonique CO^2. . . .	44,00	67,7
Vapeur d'eau H^2O. . . .	18,02	27,7

Voici, d'autre part, pour les mêmes gaz, la vitesse quadratique moyenne C des molécules à 0°, déduite de la formule (11 *bis*), la vitesse moyenne *v* déduite de la formule (8 *bis*), le coefficient de viscosité η mesuré expérimentalement à 0°, le libre parcours moyen dans les conditions normales, déduit de la formule (29 *bis*) et des valeurs du coefficient de viscosité, enfin le diamètre moléculaire déduit de la formule (22).

NATURE DU GAZ	$C.10^{-2}$ cm/sec	$v \times 10^{-2}$ cm/sec.	$\eta \times 10^6$	$l \times 10^6$ cm.	$\sigma \times 10^8$ cm.
H^2.	1838	1628	84	15,8	2,40
O^2.	461	425	190	8,93	2,97
N^2.	493	454	167	8,40	3,15
Ar.	413	380	211	8,86	2,88
He.	1307	1204	187	24,92	1,90
CO	493	454	166	8,35	3,19
CO^2. . . .	393	362	137	5,49	3,33
H^2O. . . .	615	566	90	»	2,9
Air.	485	447	171	8,45	»

Les nombres de chocs par seconde effectués par une molécule se déduisent de la formule (23). Ce sont les inverses des nombres de l'avant-dernière colonne.

Les durées des libres parcours moyens s'obtiennent par la formule (24) en divisant les libres parcours moyens l par les vitesses moyennes v. On obtient ainsi le complément suivant au tableau qui précède.

NATURE DU GAZ	$v.10^{-3}$	$\tau.10^{10}$ sec.
Hydrogène H^2	63,3	0,97
Oxygène O^2	112	2,10
Azote N^2	119	1,85
Argon Ar	113	2,33
Helium He	40	2,06
Oxyde de Carbone CO	120	1,84
Gaz carbonique CO^2	182	1,51
Air	118	1,89

56. Constantes électroniques. — Il est intéressant de compléter les tableaux précédents par quelques constantes qui s'y rattachent et qui interviennent à chaque instant dans les théories moléculaires modernes de l'électricité.

Nous avons déjà signalé page 108 que la constante d'Avogadro est liée d'une manière intime à la valeur de l'atome d'électricité ou électron, dont l'existence a été reconnue dans un très grand nombre de phénomènes physiques. Cette charge élémentaire est celle qui est transportée par tous les ions monovalents dans l'électrolyse. C'est aussi celle de tous les ions gazeux et de toutes les particules constituant les rayons cathodiques, les rayons β du radium, etc.

On sait qu'un ion gramme monovalent transporte dans l'électrolyse une quantité d'électricité de 96 500 coulombs. Ce nombre F est désigné souvent sous le nom de constante de Faraday. Il est évidemment lié au nombre d'Avogadro N et à la charge élémentaire e par la relation

$$F = Ne.$$

Si l'on prend pour N la valeur numérique 65.10^{22} admise ci-dessus, on en déduit

$$e = \frac{F}{N} = 4{,}45 . 10^{-10} \text{ unités électrostatiques.}$$

Parmi les déterminations de N dont il a été question ci-dessus, quelques-unes sont en réalité des déterminations de e, ce qui, d'après la relation qui vient d'être rappelée, revient au même.

Les particules chargées négativement qui constituent les rayons cathodiques ont la charge précédente. Par contre, leur masse est plus faible que celle des atomes les plus légers, et elles représentent l'élément ultime de matière, qui entre dans la constitution de tous les atomes. On les appelle électrons ou corpuscules. L'expérience a permis de déterminer avec précision, par plusieurs méthodes qui concordent au moins au centième, le rapport $\frac{e}{m}$ de la charge à la masse d'un corpuscule. Le nombre obtenu est

$$\frac{e}{m} = 1{,}766 . 10^{-7} \text{ unités électromagnétiques.}$$

Par rapprochement avec la valeur de e, on en déduit la masse d'un électron

$$m = 8{,}4 . 10^{-28} \text{ grammes.}$$

En se reportant au premier tableau ci-dessus, on voit que cette masse est la fraction $\frac{1}{1845}$ de celle de l'atome le plus léger, l'atome d'hydrogène.

Donnons enfin la valeur du quantum d'action h de Planck. Cette valeur, déduite de l'étude du rayonnement ou de celle des chaleurs spécifiques, est

$$h = 6{,}6 . 10^{-27} \text{ unités C. G. S.}$$

57. Constantes numériques intéressant la théorie cinétique. — Nous réunirons dans les tableaux suivants un certain nombre de constantes mesurées expérimentalement et pouvant servir à la vérification des diverses théories exposées précédemment.

Tableau I.

Variation du coefficient de viscosité des gaz avec la pression (d'après Kundt et Warburg).

1° Air aux pressions inférieures à une atmosphère :

Pressions en mm. de mercure.	Coefficient de viscosité à 15°.
0,63	0,000161
1,53	0,000170
2,4	0,000174
20,5	0,000179
380	0,000179
750	0,000178

2° Gaz carbonique aux fortes pressions :

Pressions en atmosphères.	Coefficient de viscosité à 32°,6.
60,3	0,000189
69,9	0,000214
74,6	0,000241
76,6	0,000273
77,2	0,000315
77,6	0,000367
78,2	0,000426
80,7	0,000496
88,5	0,000575
107,3	0,000678

TABLEAU II.

Variation du coefficient de viscosité de l'azote avec la température (Bestelmeyer).

Température centigrade.	$\frac{\eta}{\eta_{17}}$ observé.	$\frac{\eta}{\eta_{17}}$ calculé (formule de Sutherland).
—	—	—
— 190°,63	0,3204	0,3144
— 78°,66	0,7207	0,7207
+ 98°,4	1,2064	1,2045
+ 300°,4	1,6279	1,6283

TABLEAU III.

Relation entre le coefficient de viscosité, le coefficient de conductibilité thermique et la chaleur spécifique sous volume constant (form. 34 *bis*), d'après Eucken.

(*Température* 0°).

GAZ	$k.10^7$	$\eta.10^7$	c_v	B OBSERVÉ	B CALCULÉ
He	3360	1876	0,746	2,40	2,52
Ar	390	2102	0,0745	2,49	
H^2	3970	850	2,38	1,965	1,90
N^2	566	1676	0,177	1,905	
O^2	570	1922	0,155	1,913	
CO	542,5	1672	0,177	1,835	
NO	555	1794	0,1655	1,870	
CO^2	337	1380	0,1500	1,628	
H^2O	(429)	1006	0,342	1,25	
NH^3	513,5	926	0,388	1,43	

TABLEAU IV.

Chaleurs spécifiques des gaz.

On rappelle que l'on a, en calories,

$$\frac{3}{2}R = 2,97 \qquad \frac{5}{2}R = 4,95 \qquad \frac{7}{2}R = 6,93.$$

Le tableau contient les chaleurs spécifiques moléculaires

NATURE DU GAZ	C_p		C_v		$\frac{C_p}{C_v}$	
	TEMP. CENTIG.	VALEUR	TEMP. CENTIG.	VALEUR	TEMP. CENTIG.	VALEUR
Ar	20-90	4,908	0	2,97	»	1,667
He	»	»	0	2,976	»	1,652
Kr	»	»	»	»	»	1,666
Hg	»	»	»	»	310	1,666
H^2	16	6,860	0	4,80	16	1,407
N^2.	20	6,983	0	4,95	20	1,400
O^2.	20	6,980	0	4,95	20	1,399
CO	18	7,006	0	4,95	18	1,398
H^2O. . . .	100	7,84	100	5,94	100	1,32
NH^3. . . .	0	8,65	0	6,47	0	1,336
N^2O. . . .	»	»	0	6,93	0	1,324
CH^4. . . .	»	»	0	6,49	19	1,313
CO^2. . . .	20	8,889	0	6,60	25	1,300
C^2H^4 . . .	»	»	0	8,21	0	1,25

TABLEAU V

Variations avec la température des chaleurs moléculaires des gaz sous volume constant.

(Températures en degrés centigrades).

1° *Températures élevées* (Nernst).

TEMPÉRATURE	Ar	H^2	N^2, O^2, CO
0°	2,97	4,80	4,95
100°	2,97	4,83	4,98
300°	2,97	5,08	5,22
500°	2,97	5,25	5,40
1200°	2,97	5,85	6,05
2000°	2,97	6,55	6,75

Gaz carbonique.

Température	C_v	Température	C_v
18°	7,09	1314°	9,84
200°	7,48	1611°	9,98
650°	8,60	1839°	10,28
1000°	9,33	2210°	10,47

2° *Basses températures* (Nernst).

Hydrogène.

Température	C_v	Température	C_v
— 238°	2,98	— 188°	3,21
— 233°	2,98	— 173°	3,41
— 228°	3,00	— 163°	3,62
— 208°	3,04	— 76°,5	4,39
— 203°	3,10		
— 193°	3,14	0°	4,80

TABLEAU VI

Chaleurs spécifiques des solides aux basses températures (Nernst).

(Voir les courbes page 90.)

1° *Aluminium*,

Temp. absolue	C_p observé	C_v calculé
32,4	0,25	0,23
35,1	0,33	0,31
83,0	2,42	2,41
86,0	2,52	2,52
88,3	2,62	2,61
137	3,97	3,99
235	5,32	5,15
331	5,82	5,52
433	6,10	5,70
555	6,48	5,80

2° *Cuivre.*

TEMP. ABSOLUE	C_p OBSERVÉ	C_v CALCULÉ
23,5	0,22	0,15
27,7	0,32	0,31
33,4	0,54	0,59
87,0	3,33	3,35
88,0	3,38	3,37
137	4,57	4,60
234	5,59	5,42
323	5,90	5,66
450	6,096	5,81

3° *Diamant.*

TEMP. ABSOLUE	C_p OBSERVÉ	C_v CALCULÉ
30	0,000	0,000
42	0,000	0,000
88	0,03	0,006
92	0,03	0,009
205	0,62	0,62
222	0,76	0,78
232	0,86	0,87
243	0,95	0,97
262	1,14	1,16
284	1,35	1,37
306	1,58	1,59
331	1,84	1,82
358	2,12	2,07
413	2,66	2,53
1169	5,45	5,19

Note 1

FORMULES MATHÉMATIQUES UTILES DANS LA THÉORIE CINÉTIQUE.

1° (Voir Jordan, *Cours d'analyse*, II. p. 162 et 163).

$$\int_0^{\infty} e^{-au^2} du = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}.$$

$$\int_0^{\infty} e^{-au^2} udu = \frac{1}{2a}.$$

$$\int^{\infty} e^{-au^2} u^2 du = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi}{a^3}}.$$

$$\int^{\infty} e^{-au^2} u^3 du = \frac{1}{2a^2}.$$

$$\int_0^{\infty} e^{-au^2} u^4 du = \frac{3}{8}\sqrt{\frac{\pi}{a^5}}.$$

Ces formules sont des cas particuliers des formules générales

$$\int_0^{\infty} e^{-au^2} u^{2k} du = \frac{1.3\ldots(2k+1)}{2^{k+1}}\sqrt{\frac{\pi}{a^{2k+1}}}.$$

$$\int_0^{\infty} e^{-au^2} u^{2k+1} du = \frac{k!}{2a^{k+1}}.$$

Nous avons utilisé au Chapitre X (page 147) la formule

$$\int_0^{\infty} e^{-a^2u^2} \cos 2ru du = \frac{\sqrt{\pi}}{2a} e^{-\frac{r^2}{a^2}}.$$

2° **Formule de Stirling** (Voir GOURSAT, *Cours d'analyse*, I, p. 291).

Lorsque l'entier p est grand, on peut écrire

$$p! = \sqrt{2\pi p}\left(\frac{p}{e}\right)^p$$

ou, avec une approximation pratiquement équivalente lorsque on prend le logarithme (cf. page 76),

$$p! = \left(\frac{p}{e}\right)^p.$$

3° **Intégrales de Dirichlet**. (Voir JORDAN, *Cours d'analyse*, II, p. 190).

L'intégrale multiple

$$I = \int dx_1 dx_2 dx_3 \ldots dx_n \quad (n \text{ pair})$$

étendue au domaine tel que

$$x_1^2 + x_2^2 + \ldots + x_n^2 < R^2$$

a pour valeur

$$I = \frac{\pi^{\frac{n}{2}} R^n}{\left(\frac{n}{2}\right)!}.$$

NOTE 2

CHEMINS MOYENS DE CLAUSIUS ET DE MAXWELL

La formule $$l = \frac{1}{n\pi\sigma^2}\frac{v}{r}$$ (1)

de la page 33 fait connaître le libre parcours moyen d'une molécule, en fonction de la vitesse v, supposée commune à toutes les molécules, et de la vitesse relative moyenne r de l'une d'entre elles par rapport aux autres.

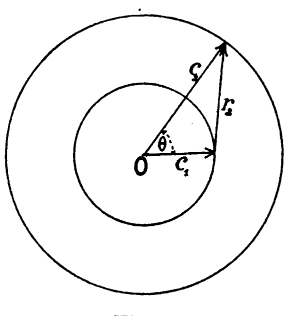


Fig. 7.

Nous allons voir comment, d'après Clausius, il est possible de calculer r.

Il sera commode, pour la suite des raisonnements, d'admettre que la molécule dont on cherche la vitesse relative moyenne par rapport aux autres possède une vitesse c_1 différente des vitesses c_2 communes aux autres molécules. Si, à partir d'une origine arbitraire O (voir la figure 7), nous traçons deux vecteurs équipollents à la vitesse c_1 de la première molécule et à la vitesse c_2 de l'une des autres, si, d'autre part, nous désignons par θ l'angle de ces deux vecteurs, la vitesse relative r_2 des deux molécules sera donnée par l'expresion.

$$r_2 = \sqrt{c_1^2 + c_2^2 - 2c_1c_2\cos\theta}.$$

Le vecteur Oc_1 reste fixe. Au contraire, les vitesses c_2 sont supposées réparties uniformément dans toutes les directions. En d'autres termes, toutes les valeurs possibles de l'angle θ comprises entre 0 et π sont également probables. Si donc on désigne par n_2 le nombre total des molécules de vitesse c_2, le nombre de celles dont les vitesses font avec c_1 des angles compris entre θ et $\theta + d\theta$ est (cf. la note au bas de la page 40)

$$\frac{n_2}{2} \sin\theta d\theta.$$

La vitesse relative moyenne cherchée est donc

$$r = \int_0^\pi \frac{r_2 \sin\theta d\theta}{2} = \frac{1}{2} \int_0^\pi \sqrt{c_1^2 + c_2^2 - 2c_1c_2\cos\theta}\, \sin\theta d\theta$$

ou

$$r = \frac{1}{6c_1c_2}\left[(c_1^2 + c_2^2 - 2c_1c_2\cos\theta)^{\frac{3}{2}}\right]_0^\pi.$$

La vitesse relative est toujours positive. En introduisant les limites d'intégration 0 et π dans l'expression $(c_1^2 + c_2^2 - 2c_1c_2\cos\theta)^{\frac{3}{2}}$, il faut donc se demander si c_1 est supérieur ou inférieur à c_2. Si $c_1 > c_2$, on trouve

$$r = \frac{3c_1^2 + c_2^2}{3c_1} \qquad (2)$$

et si $c_1 < c_2$

$$r = \frac{3c_2^2 + c_1^2}{3c_2}. \qquad (3)$$

Si $c_1 = c_2 = v$, on retombe sur l'hypothèse initiale et les deux expressions obtenues coïncident évidemment. Leur valeur commune est

$$r = \frac{4}{3}v.$$

La formule (1) fournit alors le chemin moyen de Clausius

$$l = \frac{3}{4\pi n \sigma^2}.$$

Pour trouver le chemin moyen de Maxwell (formule 22 du texte), il faut faire appel à la loi de distribution des vitesses autour de la vitesse moyenne. Dans la formule (1), v désigne alors la vitesse moyenne et il faut remplacer r par la moyenne r de toutes les vitesses relatives. Cherchons à calculer cette dernière moyenne.

Désignons pour abréger par molécules A l'ensemble des molécules dont la vitesse est comprise entre c_2 et $c_2 + dc_2$. Les expressions (2) et (3) ci-dessus donnent la vitesse relative moyenne r d'une molécule déterminée de vitesse c_1 par rapport aux molécules A. Pour évaluer la moyenne de r, il faut d'abord multiplier son expression par la probabilité de l'existence même du groupe A, probabilité qui, d'après la formule (6) du texte, est donnée par

$$4\sqrt{\frac{h^3m^3}{\pi}}e^{-hmc_2^2}c_2^2dc_2,$$

puis intégrer par rapport à c_2 de 0 à ∞. Pour effectuer le calcul, il importe de remarquer que r n'aura pas la même expression dans tout le champ d'intégration, mais qu'il faudra utiliser la formule (2) ou la formule (3) suivant que c_1 sera supérieur ou inférieur à c_2. On trouve ainsi pour la vitesse relative moyenne $\overline{r_1}$ d'une molécule de vitesse déterminée c_1 par rapport à toutes les autres

$$\overline{r_1} = 4\sqrt{\frac{h^3m^3}{\pi}}\left[\int_0^{c_1}\frac{3c_1^2 + c_2^2}{3c_1}c_2^2e^{-hmc_2^2}dc_2 + \int_{c_1}^{\infty}\frac{3c_2^2 + c_1^2}{3c_2}c_2^2e^{-hmc_2^2}dc_2\right].$$

Pour avoir la moyenne $\bar{r}$ de toutes les vitesses relatives, il faut encore faire la moyenne par rapport à c_1. Il faut pour cela multiplier $\bar{r}_1$ par la probabilité pour qu'une molécule ait sa vitesse comprise entre c_1 et $c_1 + d\,c_1$, soit

$$4\sqrt{\frac{h^3m^3}{\pi}}e^{-hmc_1^2}c_1^2dc_1,$$

et intégrer par rapport à c_1 de 0 à ∞. On trouve ainsi facilement

$$\bar{r} = 16\frac{h^3m^3}{\pi}(J_1 + J_2),$$

les intégrales J_1 et J_2 ayant les expressions suivantes :

$$J_1 = \int_0^\infty c_1^2e^{-hmc_1^2}dc_1\int_0^{c_1}\frac{3c_1^2+c_2^2}{3c_1}c_2^2e^{-hmc_2^2}dc_2,$$

$$J_2 = \int_0^\infty c_1^2e^{-hmc_1^2}dc_1\int_{c_1}^{\infty}\frac{3c_2^2+c_1^2}{3c_2}c_2^2e^{-hmc_2^2}dc_2.$$

Le calcul de J_2 est immédiat : les intégrations par rapport à c_2 sont élémentaires; celles par rapport à c_1 se font ensuite en utilisant les formules de la Note 1. On trouve

$$J_2 = \frac{1}{8\sqrt{2}}\left(\frac{\pi}{h^7m^7}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Pour calculer J_1, on remarque que c_1 varie de 0 à ∞ et que c_2 doit rester inférieur à c_1. Si l'on intervertit l'ordre des intégrations, c_2 devra donc varier de 0 à ∞ et c_1 devra rester supérieur à c_2. On peut donc écrire

$$J_1 = \int_0^\infty c_2^2e^{-hmc_2^2}dc_2\int_{c_2}^{\infty}\frac{3c_1^2+c_2^2}{3c_1}c_1^2e^{-hmc_1^2}dc_1.$$

Cette intégrale est maintenant, aux notations près, identique à J_2, puisqu'on passe de l'une à l'autre en intervertissant les lettres c_1 et c_2. On a donc

$$J_1 = J_2$$

et par suite,

$$\bar{r} = \frac{4}{\sqrt{2\pi hm}}.$$

En se reportant à la formule (8) du texte, qui donne la vitesse moyenne absolue v de toutes les molécules, on voit que

$$\bar{r} = v\sqrt{2}.$$

La formule (1) rappelée au début de cette note fournit donc bien le chemin moyen de Maxwell

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi\sigma^2}.$$

Note 3.

PROPRIÉTÉS DES LAMES SOLIDES OU LIQUIDES MINCES. EXPÉRIENCES DE DEVAUX.

L'étude des lames solides ou liquides très minces a conduit, dans de nombreux cas, à des preuves intéressantes de la structure moléculaire de la matière. Nous nous contenterons de quelques exemples.

En premier lieu on a constaté que les constantes physiques de lames minces des corps purs commencent, au-dessous d'une certaine épaisseur, à changer de valeur, accusant ainsi, comme la tension superficielle en capillarité, la prépondérance des actions intermoléculaires sur les forces extérieures.

Ainsi la résistivité d'un métal en lame mince (argent) change progressivement de valeur quand l'épaisseur descend au-dessous de 50 $\mu\mu$ (Vincent). Les propriétés de la lumière réfléchie sur un miroir métallique mince commencent à changer pour des épaisseurs du même ordre.

Il est intéressent de rechercher l'épaisseur de métal qui est nécessaire pour modifier appréciablement les propriétés d'une surface métallique sous-jacente. La force électromotrice de contact d'un métal et d'un électrolyte commence à varier quand on recouvre le métal de couches d'un autre métal ayant une épaisseur de 1 à 5$\mu\mu$.

Les taches noires des bulles de savon ont des épaisseurs de l'ordre de 6 $\mu\mu$ pour la première, de 12 $\mu\mu$ pour la seconde. On a pu constater l'existence de plusieurs autres taches noires, dont l'épaisseur paraît croître en progression arithmétique. La surface entière de la bulle

de savon paraît d'ailleurs avoir une structure lamellaire, dont les éléments ont environ 5 $\mu\mu$ d'épaisseur (Perrin). C'est là sans doute l'ordre de grandeur de la distance à laquelle s'étendent les forces de cohésion intermoléculaires.

Ainsi on peut réaliser des couches matérielles de quelques millimicrons seulement d'épaisseur, et sous ces épaisseurs, l'influence des attractions intermoléculaires se manifeste d'une manière sensible ; c'est le signe que l'on commence à s'approcher du diamètre moléculaire.

Parmi les expériences de capillarité réalisées dans ce domaine les plus remarquables peut-être sont celles de Devaux, qui paraît avoir atteint les diamètres moléculaires eux-mêmes. Nous allons les relater brièvement.

On sait que si l'on projette sur de l'eau très propre une parcelle de camphre, celle-ci est animée de vifs mouvements irréguliers de gyration (Lord Rayleigh). Cette agitation, due à une altération locale et dissymétrique de la tension superficielle de l'eau, est arrêtée complètement si l'on dépose à la surface de l'eau une couche d'huile de faible épaisseur. L'épaisseur nécessaire est très minime, et cependant on peut réaliser des couches plus minces encore qui restent inactives vis-à-vis de la gyration du camphre. Devaux a repris l'étude de ce phénomène et l'a conduite très loin.

Si l'on dépose à la surface de l'eau une trace d'oléate de soude ou d'huile d'olive, elle s'étale en une lame noire invisible, mais à bords nets : on la rend visible en saupoudrant le liquide de talc, et constatant qu'en soufflant ensuite légèrement dans le plan de la surface, le talc, au lieu d'aller se rassembler au fond de la cuve, reste attaché à la surface des taches d'huile ou vient s'arrêter sur leur bord. Les taches ont donc, malgré leur minceur extrême, qui ne leur permet plus de donner des couleurs d'interférence, une certaine cohésion. L'emploi de solutions

titrées d'huile dans la benzine (dont on n'utilise qu'une ou deux gouttes) permet de déduire de la surface limite des lames d'huile leur épaisseur : celle-ci pour l'oléate de soude, est voisine de 1,10 $\mu\mu$. Une pareille lame est sans action sur la gyration du camphre, ce qui prouve qu'elle n'altère pas la tension superficielle de l'eau.

Si après avoir créé une lame de ce genre d'un côté de la cuve, on pose une bande de papier à la surface, et si on la déplace avec précautions de manière à rétrécir la surface de la lame d'huile ou à augmenter son épaisseur, on constate, soit avec le camphre, soit avec le talc, que la tension superficielle reste à peu près invariable et égale à celle de l'eau pure jusqu'au moment où l'épaisseur calculée devient de 1,30 $\mu\mu$ environ. A ce moment, et presque sans transition, la tension superficielle tombe fortement et prend à peu près celle de l'eau de savon : aussitôt le mouvement du camphre s'arrête. La limite est mesurable avec une précision très notable.

Si l'on cherche encore à accroître l'épaisseur, elle n'augmente que d'une façon insignifiante, et il se forme sur la nappe d'huile des gouttes lenticulaires de plus en plus volumineuses qui flottent à sa surface. Ce phénomène est celui qui apparaît le premier lorsqu'on met une goutte d'huile sur de l'eau propre. Avant que l'étalement n'ait pris sa valeur limite, on passe en sens inverse par toutes les phases précédentes : taches noires bordées de gouttelettes brillantes, puis tache uniforme et invisible.

Des expériences analogues ont été faites sur des solides tels que la paraffine, employés sous forme de dissolutions dans la benzine. La benzine, après l'étalement de la goutte, s'évapore immédiatement, et on obtient une couche ayant une épaisseur de l'ordre de 1 $\mu\mu$ qui a conservé toute la cohésion d'un solide : elle se déplace d'une seule pièce à la surface de l'eau, et peut même se briser en fragments irréguliers.

La connaissance de la masse moléculaire du corps étu dié, jointe à celle de la constante d'Avogadro, permet de calculer avec quelque exactitude le diamètre moyen d'une molécule. On trouve ainsi pour l'oléate de soude, le nombre 1,13 $\mu\mu$ qui concorde bien avec l'épaisseur limite des couches observées. Il semble donc que les lames les plus minces réalisées dans les expériences de Devaux soient formées d'une seule couche de molécules : jusqu'au moment où s'arrête la gyration du camphre, la couche resterait monomoléculaire, mais à molécules plus ou moins écartées les unes des autres. On aurait ainsi atteint pour la première fois par l'expérience directe les dimensions moléculaires elles-mêmes.

Dans un travail récent, Labrouste a ajouté quelques précisions intéressantes aux résultats de Devaux. Il a pu observer, en particulier, grâce à un dispositif optique simple, une véritable fusion progressive de certaines couches solides monomoléculaires sous l'influence d'une élévation de température.

LISTE DE QUELQUES OUVRAGES SE RATTACHANT A LA THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ

BOLTZMANN. *Leçons sur la théorie des gaz.* Traduction Gallotti et Bénard. (2 vol., Gauthier-Villars, 1902 et 1905).

JEANS. *The dynamical theory of gases.* Cambridge University Press (third edition 1921).

JÄGER. *Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie* (Vieweg und Sohn Braunschweig, 1906).

BRILLOUIN. *Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz* (2 volumes, Gauthier-Villars, 1907).

PERRIN. *Les Atomes* (Alcan, 1913).

Les idées modernes sur la constitution de la matière. Conférences faites sous les auspices de la Société française de Physique, (Gauthier-Villars, 1913).

La théorie du rayonnement et les quanta. Rapports de la réunion de Bruxelles (Gauthier-Villars, 1912).

TABLE DES MATIÈRES

IMP. LAHURE.

Mai 1921

COLLECTION ARMAND COLIN

LIBRAIRIE ARMAND COLIN
PARIS. 103, Boulevard Saint-Michel, PARIS (5e).

“ Vulgariser sans abaisser ”

LE BUT

1° Fournir **aux jeunes gens** qui désirent s'initier à la pratique d'une profession ou se perfectionner dans celle qu'ils ont choisie, des instruments commodes de travail, sous la forme de livres courts, et cependant complets, rédigés par des savants, par des spécialistes en chaque matière.

2° Mettre à la portée de **toute personne cultivée** que les nécessités de la vie ont obligée à se spécialiser, des exposés clairs et précis des connaissances jusqu'ici acquises dans les domaines les plus variés.

La COLLECTION ARMAND COLIN répond ainsi à ce besoin qu'a tout homme intelligent de sortir de temps en temps de sa spécialité pour faire, dans les champs d'action d'autrui, une excursion qui ne peut être instructive que si elle a lieu sous la direction d'un guide sûr. *C'est ce guide que fournit la* « Collection Armand Colin ».

3° Répandre au dehors des livres exposant les idées, les méthodes et le goût français, et faire ainsi rayonner dans le monde la science et la culture françaises

LES MOYENS

La COLLECTION ARMAND COLIN comprendra un grand nombre de petits volumes, de 200 à 220 pages chacun, illustrés d'abondantes figures documentaires, et dont l'ensemble formera une véritable encyclopédie, sans cesse accrue et rajeunie par la publication de volumes nouveaux, et qui sera ainsi maintenue au niveau du progrès scientifique et en harmonie avec les besoins du public.

Ces ouvrages sont *actuellement* répartis en 14 sections.

I. — *Philosophie.*
II. - *Langues et Littératures.*
III. - *Histoire.*
IV. - *Géographie.*
V. - *Droit et Economie politique.*
VI. - *Mathématiques.*
VII. *Physique.*
VIII.- *Chimie.*
IX. - *Biologie.*
X. — *Electricité industrielle.*
XI. - *Moteurs thermiques.*
XII. - *Génie Civil.*
XIII.- *Arts Militaires.*
XIV.- *Agriculture.*

Dans chaque section, les spécialistes les mieux qualifiés exposeront sur chaque point les faits essentiels, les résultats principaux, les principes fondamentaux, ainsi que les méthodes qui servent à établir ces principes, à obtenir ces résultats et à contrôler ces faits.

LES RÉSULTATS

Composée de livres clairs et bien ordonnés, écrits « à la française », la COLLECTION ARMAND COLIN sera, **pour les spécialistes**, un précieux recueil de documents précis, où ils sont sûrs de trouver toujours le renseignement dont ils ont besoin.

Aux jeunes gens qui, au sortir des Études, sont appelés par le Commerce, l'Industrie ou l'Agriculture, et sentent la nécessité de connaître les bases théoriques de la profession qu'ils pratiquent, la « Collection Armand Colin » fournira, pour un prix modique, le livre le plus propre à élargir, en les précisant, les connaissances qui leur sont utiles et dont ils n'ont acquis, à l'Ecole, que les éléments.

Pour tous les hommes cultivés, la « Collection Armand Colin » constitue un fonds de bibliothèque extrêmement varié que des nouveautés viendront sans cesse enrichir et où, étant donnée la grande diversité des sujets qu'elle embrasse, tout homme ayant le désir de se tenir au courant des derniers progrès accomplis dans toutes les branches de l'activité humaine, est sûr de trouver le livre vers lequel, aux heures de repos, sa pensée s'oriente.

La « Collection Armand Colin » est donc indispensable à tous ceux qui désirent consacrer les loisirs que leur laisse leur profession à se cultiver en dehors d'elle.

LISTE DES OUVRAGES

parus, sous presse, ou en préparation

(Mai 1921)

dans la

COLLECTION ARMAND COLIN

(Les ouvrages marqués d'un astérisque (*) sont ceux qui ont paru ou vont paraître incessamment. **Les autres ouvrages sont en préparation). — Dans cette liste, les Sections sont rangées par ordre alphabétique.**

SECTION D'AGRICULTURE

(XIVe Section)

* **Agriculture Coloniale : Plantes à huile,** par *Yves Henry*, Ingénieur agronome, Inspecteur général de l'Agriculture aux Colonies.

* **Agriculture Coloniale : Plantes à fibres,** par *Yves Henry.*

Le Froid en Agriculture, par *Marchis*, professeur à la Sorbonne.

La Motoculture, par *Lecler*, Ingénieur des Arts et Manufactures.

(Autres ouvrages sur le *Caoutchouc, les matières sucrées et amylacées,* etc.).

SECTION DES ARTS MILITAIRES

(XIIIe Section)

* **La Construction du Vaisseau de guerre,** par *E. Jammy*, Ingénieur aux Forges et Chantiers de la Méditerranée.

* **Chimie et Fabrication des explosifs,** par *Paul Vérola*, Ingénieur en Chef des Poudres.

* **Les Submersibles,** par *Gaston Rabeau*, Ingénieur principal de la Marine.

* **Mines et Torpilles,** par *Henry Stroh*, Ingénieur principal de la Marine.

* **Théorie du Navire,** par *F. Le Besnerais*, Ingénieur en chef de la Marine.

Les Aéronefs : l'air, route et champ de bataille, par *Maurice Larrouy*, Lieutenant de vaisseau, Ingénieur breveté de l'École d'aéronautique, ancien Commandant de centres d'avions et de dirigeables.

Théorie des explosifs et pyrotechnie, par *H. Teissier*, Ingénieur en Chef d'Artillerie Navale.

Puis, des ouvrages sur les *Éléments de balistique*, les *sapes et mines*, l'*organisation des armées en campagne*, les *armées en action*, etc.

SECTION DE BIOLOGIE

(IXe Section)

* **L'Hérédité**, par *Etienne Rabaud*, Professeur à la Sorbonne.

La Reproduction, par *J. Pérez*, Professeur à la Sorbonne.

Constitution chimique des végétaux (recherches et applications), par *Raoul Combes*, Maître de conférences à la Sorbonne.

Éléments de Paléontologie, par *Jolleaud*, Maître de conférences à la Sorbonne.

Hygiène tropicale, par le Dr *Marchoux*, de l'Institut Pasteur.

La Tuberculose, par le Dr *Rist*, Médecin des hôpitaux.

La Biologie appliquée à l'agriculture, par *F. Picard*, Professeur à l'Ecole d'Agriculture de Montpellier.

La cellule vivante, par *M. Regaud.*

Les maladies vénériennes, par le Dr *Ravaut.*

Autres ouvrages : *L'homme préhistorique*, les *maladies infectieuses* (immunité, vaccins, sérothérapie), les *maladies sociales*, *Histoire d'une maladie* (introduction à l'étude de la médecine), la *place de l'homme dans la nature*, etc.

SECTION DE CHIMIE

(VIIIe Section)

* **Fabrication et élaboration de la fonte**, par le Colonel *Jean Rouelle.*

* **Principes de l'analyse chimique**, par *V. Auger*, Maître de conférences à la Sorbonne.

* **Fabrication et élaboration de l'acier**, par le Colonel *Jean Rouelle*.

Chimie agricole, par *G. André*, Professeur à l'Institut agronomique.

Chimie minérale (2 vol.), par *H. Copeaux*, Professeur à l'Ecole de Physique et de Chimie.

Industrie de la potasse, par *E. René*, Professeur à l'Ecole des Mines.

Le Gaz d'éclairage et ses sous-produits, par *L. Carpentier*, Directeur général à la Compagnie du gaz de Bordeaux.

Méthodes générales de la technique chimique, par *P. Jolibois*, Professeur à l'Ecole des Mines.

Parfums naturels et artificiels, par *R. Delange*, Ingénieur-chimiste de la Maison De Laire.

Puis la *chimie générale*, la *chimie organique*, la *teinture et l'impression*, les *alliages*, les *pétroles*, etc.

SECTION DE DROIT ET ÉCONOMIE POLITIQUE

(Ve Section)

Le Droit ouvrier, par *G. Scelle*, Professeur à la Faculté de Droit de Paris.

Introduction à l'étude des sciences juridiques, par *Lévy-Ullmann*, Professeur à la Faculté de Droit de Lille.

Théorie générale des assurances, par *J. Hemard*, Professeur à la Faculté de Droit de Paris.

La Constitution et l'Administration de la France, par *H. Berthélemy*, Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté de Droit de Paris.

Le Régime des Cultes en France, par *J. Delpech*, Professeur à la Faculté de Dijon.

La Famille française, par *Ripert*, Professeur à la Faculté de Droit de Paris.

Puis *Le droit matrimonial*, le *patrimoine*, les *successions et donations*, l'*organisation de la grande Industrie en France*, les *syndicats ouvriers*, les *problèmes monétaires*, l'*organisation du crédit*, etc.

SECTION D'ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE
(Xe Section)

Dynamos et alternateurs, par *E. Roth*, Ingénieur à la Société Alsacienne des constructions électriques.

Stations centrales thermiques et hydro-électriques, par *E. Rauber*, Ingénieur au triphasé.

L'Électricité dans la marine, par *A. Bommelaer*, Ingénieur principal de la Marine.

Puis *Accumulateurs et piles*, *transport de l'électricité*, la *traction électrique*, l'*électrochimie industrielle*, l'*électricité médicale*, l'*électricité atmosphérique*, etc.

SECTION DU GÉNIE CIVIL
(XIIe Section)

Les Bois coloniaux, par *H. Lecomte*, Membre de l'Institut, Professeur au Museum d'Histoire Naturelle.

Organisation de l'usine, par *Lange*, Ingénieur en Chef de la Maison Delaunay-Belleville.

La Manutention mécanique, par *Legras*, Ingénieur à la Compagnie des Transporteurs simplex.

L'Organisation scientifique du Travail, par *G. Bricard*, Ingénieur en Chef du Génie maritime.

Et d'autres ouvrages sur les *matières premières* et leur *mise en œuvre* (usines, transports, etc.), la *méthode Taylor*, etc.

SECTION DE GÉOGRAPHIE
(IVe Section)

Les Pyrénées, par *M. Sorre*, Maître de conférences à la Faculté des Lettres de Bordeaux.

La Houille blanche, par *H. Cavaillès*, Professeur au lycée de Bordeaux.

Les Alpes, par *E. de Martonne*, Professeur à la Sorbonne.

L'Empire britannique, par *A. Demangeon*, Professeur à la Sorbonne.

Les grands marchés des matières premières, par *F. Maurette*, Professeur à l'École des Hautes Études Commerciales.

Et beaucoup d'autres ouvrages sur la *géographie générale*, la *géographie humaine* et la *géographie régionale*.

SECTION D'HISTOIRE

(III° Section)

La Révolution Française, par *Albert Mathiez*, Professeur à la Faculté des Lettres de Dijon.

Les origines du Christianisme, par *Guignebert*, Professeur à la Sorbonne.

L'Unité italienne, par *J. Luchaire*, Directeur de l'Institut français de Florence.

Le Monde économique sous l'empire romain, par *Hatzfeld*, Professeur à la Faculté des Lettres de Bordeaux.

Autres ouvrages sur l'*histoire de la civilisation* et les *faits essentiels de l'histoire contemporaine*.

SECTION DE LANGUES ET LITTÉRATURES

(II° Section)

* **L'Ecole classique française : Les doctrines et les hommes** (1660-1715), par *Aug. Bailly*, Professeur au lycée Pasteur.

Histoire de la Littérature Allemande, par *Edgar Meyer*, Professeur au lycée Henri IV.

Grammaire historique de la langue française, par *A. Terracher*, Professeur à l'Université de Strasbourg.

SECTION DE MATHÉMATIQUES

(VI° Section)

* **Cinématique et Mécanismes**, par *Raoul Bricard*, Professeur au Conservatoire des Arts et Métiers.

* **Statique et Dynamique** (2 vol.), par *H. Béghin*, Professeur à l'Ecole Navale.

* **Géométrie descriptive avec application au dessin et à la charpente**, par *J. Geffroy*, Professeur à l'Ecole Centrale.

* **Théorie mathématique des assurances sur la vie**, par *H. Galbrun*, Docteur ès sciences, ancien Commissaire-contrôleur au Ministère du Travail.

Astronomie générale, par *L. Picart*, Directeur de l'Observatoire de Bordeaux.

Astrophysique. par *F. Croze*, Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Nancy.

Autres ouvrages sur l'*histoire des idées mathématiques*, la *résistance des matériaux*, la *comptabilité*, les *probabilités et erreurs*, les *procédés de mesure*, l'*arpentage*, le *nivellement*, la *stéréométrie*, etc.

SECTION DES MOTEURS THERMIQUES

(XIe Section)

Notions de thermodynamique, machines à vapeur, turbines, condensation, moteurs fixes, moteurs Diesel, machines frigorifiques, échangeurs de chaleur, etc.

SECTION DE PHILOSOPHIE

(Ire Section)

Histoire des idées : *Antiquité, Moyen Age, Renaissance, Descartes et la philosophie française, Locke et la philosophie anglaise, Kant et la philosophie allemande, Comte et le positivisme, Bergson et la philosophie anti-intellectualiste.*

Psychologie, sociologie et morale, métaphysique.

SECTION DE PHYSIQUE

(VIIe Section)

* **Éléments d'électricité**, par *Ch. Fabry*, Professeur à la Sorbonne.

* **Théorie cinétique des gaz**, par *Eug. Bloch*, Professeur au lycée Saint-Louis.

* **Le Rayonnement, principes scientifiques de l'éclairage**, par *Aug. Blanc*, Professeur à la Faculté des Sciences de Caen.

* **Télégraphie et Téléphonie sans fil**, par *C. Gutton*, Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy.

Les Radiations : par *H. Buisson*, Professeur à la Faculté des Sciences de Marseille.

La Radioactivité, par *Mme Curie*, Professeur à la Sorbonne.

Les Instruments d'optique, par *H. Pariselle*, Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Lille.

Puis *cristallographie, thermodynamique, météorologie, phénomènes vibratoires de la matière, divers états de la matière, oscillations électriques, magnétisme*, etc.

La LIBRAIRIE ARMAND COLIN informera de l'apparition des ouvrages composant la

COLLECTION ARMAND COLIN

toute personne qui lui en exprimera le désir.

Ces ouvrages sont expédiés contre l'envoi du prix marqué, augmenté pour frais de port et d'emballage, soit de 10 °/₀ de la commande pour la France et les Colonies, soit de 15 °/₀ pour l'Étranger. Joindre à la commande le montant en chèque ou en mandat-poste. Adresser lettres, chèques ou mandats-poste à

LIBRAIRIE ARMAND COLIN

103, Boulevard Saint-Michel, PARIS, Ve.

(Compte de Chèques postaux : *Paris n° 1671*)

Les volumes de la Collection Armand Colin sont en vente *chez tous les Libraires.*

6024-1-21. — Paris. — Imp. Hemmerlé, Petit et Cie.

